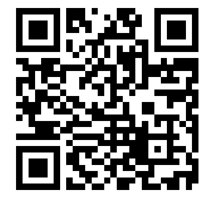
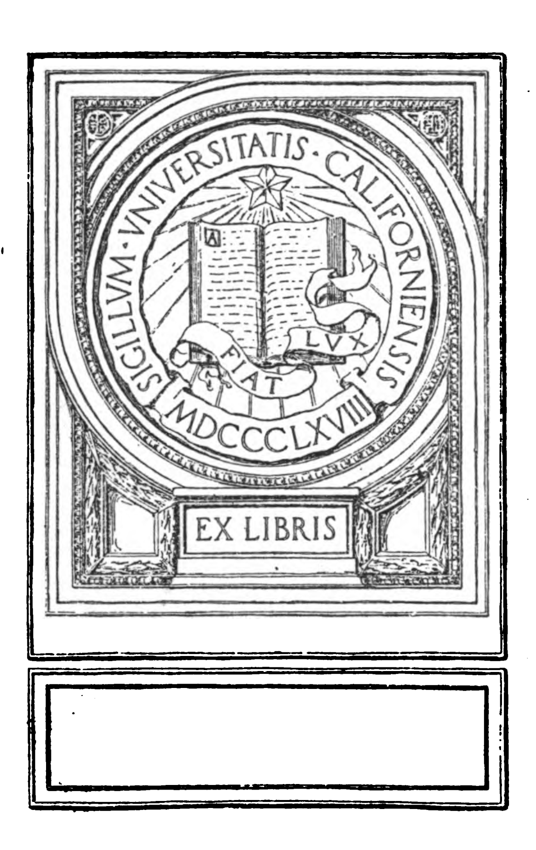
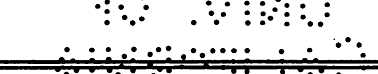







SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



Die

Zeitschrift für Physik

erscheint in zwanglosen Heften, deren sechs zu einem Bande vereinigt werden. Der Preis des laufenden Bandes beträgt ℳ 28000,—.

Der für diese Zeitschrift berechnete Bandpreis hat seine Gültigkeit nur während der Dauer des Erscheinens. Nach Abschluß eines jeden Bandes tritt eine wesentliche Erhöhung ein.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24 zu beziehen. Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft haben Anspruch auf einen Vorzugspreis bei unmittelbarem Bezuge vom Verlage.

Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.'

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

15. Band. | **Inhalt.** | **1. Heft.**

Seite

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

FÜNFZEHNTER BAND
Mit 111 Textfiguren und 2 Tafeln
(Ausgegeben April — Mai 1923)
MIT REGISTER FÜR BAND 11 BIS 15

FRIEDR. VIEWEG & SOHN AKT.-GES.. BRAUNSCHWEIG UND JULIUS SPRINGER BERLIN

1923

Inhalt.

Untersuchungen an Radiometern. II[1]).
Eine neue Messung des Strahlungsdruckes.

Von **Walther Gerlach** u. **Alice Golsen** in Frankfurt a. M.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1923.)

Die Erfahrungen, welche während der letzten Jahre über bisher nicht bekannte scheinbar anomale Radiometereffekte gemacht wurden, ließen es als wünschenswert erscheinen, eine wichtige mit diesem Instrument ausgeführte Untersuchung zu wiederholen: Die absolute Messung des Maxwell-Bartolischen Strahlungsdruckes. Die klassischen Versuche von P. Lebedew[2]) mit Radiometern im Vakuum führten mit den zu dieser Zeit zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln zwar zum Nachweis des Strahlungsdruckes, jedoch kann das zahlenmäßige Ergebnis seiner Messungen kaum als Bestätigung der Theorie aufgefaßt werden; die erhaltenen Werte weichen um weit mehr als 20 Proz., die angegebene Fehlergrenze, von dem theoretischen Wert ab und sind sämtlich größer als der theoretische Wert. Aus unseren Vorversuchen ergab sich denn auch tatsächlich bei den von Lebedew verwendeten Drucken (der Größenordnung 10^{-4} mm) an blanken Metallflächen noch ein beträchtlicher Radiometereffekt. Nichols und Hull[3]) arbeiteten mit Radiometern bei hohen Drucken; jedoch scheint die Genauigkeit ihrer Methode mehr durch das mit der Theorie vollkommen übereinstimmende Ergebnis als durch innere Überzeugungskraft der ausgeführten Versuche erwiesen.

Wir haben deshalb eine Neubestimmung des Strahlungsdruckes durchgeführt, über die im folgenden vorläufig berichtet werden soll[4]). Unsere Versuche wurden wesentlich gefördert durch die dankenswerte Bewilligung von Mitteln aus der Jagor-Stiftung in Berlin; besonderen Dank sprechen wir Herrn Geh.-Rat Wachsmuth für sein förderndes Interesse und seine Unterstützung aus.

Der Gedanke für unsere Ausführung der Strahlungsdruckmessung war, durch die Methode selbst den Nachweis eindeutig zu führen, daß

[1]) I. Mitteilung: ZS. f. Phys. **14**, 285, 1923.

[2]) P. Lebedew, Ann. d. Phys. **6**, 433, 1901.

[3]) E. Nichols und G. F. Hull, Ebenda **12**, 225, 1903.

[4]) Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in den Ann. d. Phys. durch A. Golsen.

weder Radiometerwirkung noch irgendwelche andere Störungen durch Gasreste in meßbarem Betrage mehr vorhanden waren. Hierzu muß mit jedem System eine vollständige Radiometerkurve als Funktion des Druckes aufgenommen werden; mit sicherer Evakuierungsmethode ist das Radiometergefäß dann so weitgehend auszupumpen, daß schließlich ein vom Druck unabhängiger „Restausschlag“ verbleibt, welcher allein durch die Wirkung des Strahlungsdruckes zustande gekommen sein kann. Auch die niedrigsten Drucke müssen gemessen werden. Der Restausschlag muß proportional der auffallenden Strahlungsenergie und unabhängig von der Qualität der Strahlung sein.

Das System des im folgenden beschriebenen Versuches bestand aus einem Gestell von dünnen hartgezogenen Platindrähten, an welchem auf der einen Seite als Flügel eine Platinfolie von $7\,\mu$ Dicke und $1{,}45 \times 1{,}05\,\mathrm{cm}^2$ Fläche mit drei ganz schmalen Laschen geklemmt (ohne Kitt) befestigt war. Es hing an einem dünnen 11 cm langen Quarzfaden und trug einen kleinen Spiegel zur Beobachtung der Ausschläge. Der Flügel war durch einen kurzen Platindraht auf der anderen Seite des Gestells ausbalanciert. Der Abstand des der Drehachse benachbarten Randes des Flügels von der Drehachse war 2,66 mm [gemessen mit Zeiss-Komparator [1]]. Die Direktionskraft des Fadens war $7{,}2 \times 10^{-7}$ dyn ($\pm$ 1 Proz.). Das System hing in einer großen Glaskugel mit langen weiten Ansätzen zur Einstrahlung, zur Ausstrahlung des am Flügel vorbeigehenden Lichtes, und zur Beobachtung des Spiegels. Auf diese Ansätze waren auf Schnittflächen gute Spiegelglasscheiben mit einer Spur weißen Siegellacks aufgekittet. Die Kugel war mit weiter Rohrverbindung mit einem Hartglasrohr mit Kohle und über einem weiten guten Hahn mit einem Volmerpumpenaggregat und einem Mac Leod, welches Drucke bis $1{,}00 \times 10^{-5}$ mm zu messen erlaubt, verbunden.

Als Strahlungsquelle diente eine Wolframbogenlampe, die wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Kollegen Pirani verdanken. Die Strahlung dieser punktförmigen Lichtquelle wurde mit einem großen photographischen Objektiv auf den Flügel konzentriert.

Der Versuch ging so vor sich. Nach mehrtägigem Austrocknen und Auspumpen der Apparatur wurde eine Radiometerkurve aufgenommen. Hierbei ergaben sich unerwarteterweise im Druckbereich von 1 mm bis zu 2×10^{-4} mm nur negative Radiometerausschläge, der bestrahlte Flügel drehte sich gegen das Licht. Die sehr großen

[1]) Von der „Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft“ für das Institut gestiftet.

Ausschläge wurden durch gemessene Schwächung der Lichtquelle auf meßbare Werte gebracht. In der Figur sind alle Ausschläge auf gleiche Strahlungsintensität reduziert. Die Radiometerkurve zeigt weitgehend die Symmetrie der Westphalschen Kurven. Ihr Maximum liegt bei 10^{-2} mm. Unter 2×10^{-4} mm wurde der Ausschlag positiv, nahm zunächst mit abnehmendem Druck noch zu, erreichte bei 10^{-5} mm ein positives Maximum und nahm nun mit abnehmendem Druck ab. Da jetzt die Empfindlichkeit des Mac Leod nicht mehr ausreichte, wurde der Druck durch die Dämpfung des schwingenden Systems gemessen. Wenn etwa 10^{-4} mm erreicht war, wurde die Kohle erneut einige Minuten lang unter dauerndem Pumpen auf helle Rotglut erhitzt, nach Abschließen der Pumpenleitung durch den genannten Hahn erkalten gelassen und mit flüssigem Sauerstoff[1]) gekühlt. Nun nahm die Dämpfung dauernd ab und mit ihr der Ausschlag. Erst nach drei bis vier Tagen dauernder Kühlung wurde der Ausschlag konstant, während die Dämpfung noch weiter zurückging. Kühlung mit fester Kohlensäure führte nie zum Restausschlag.

Das Verhalten des Radiometers bei diesen tiefen Drucken ist bemerkenswert. Infolge der geringen Dämpfung ist es natürlich unmöglich, Ruhelagen zu beobachten. Die Schwingungen erfolgten mit größter Regelmäßigkeit. Durch Gebäudeerschütterungen war es unmöglich, genauer als auf $\pm 0{,}5$ Skt. abzulesen, obwohl nur die späten Abend- und frühesten Morgenstunden zur Messung verwendet wurden. Mehrere hintereinander ausgeführte Dämpfungsmessungen führten stets zum gleichen Werte, gleichgültig ob der Flügel bestrahlt oder unbestrahlt war. Ehe der konstante „Restausschlag" erreicht ist, ist die Dämpfung inkonstant und meist größer bei Bestrahlung als ohne Bestrahlung. Der Ausschlag bei Zulassung der Strahlung erfolgt sofort, indem schon die ersten Schwingungen um die Ausschlagsruhelage erfolgen; diese blieb konstant, ob eine oder fünf Minuten lang belichtet wurde. Ehe der „Restausschlag" erreicht ist, stellt sich der Ausschlag „kriechend" ein, Störungen durch Nullpunktsverschiebungen und Nullpunktsschwankungen, oft um viele Skalenteile, treten ein. Im höchsten Vakuum ist die Ruhelage, um welche das System dauernd schwingt, fast vollkommen konstant. Die folgenden Zahlen (Tabelle 1) geben einige Umkehrpunkte nach Zulassung der Strahlung, a) ehe der Restausschlag erreicht ist, b) für den Rest-

[1]) Wir ergreifen wiederholt die Gelegenheit, der Firma Messer & Co. in Frankfurt a. M. unseren herzlichsten Dank zu sagen für die stete Unterstützung durch Lieferung von flüssiger Luft.



ausschlag. Für die genannten Störungen machen wir eine nur langsam vom Flügel verdampfende Gashaut verantwortlich.

Tabelle 1.

a) (Dämpfung 1,00318)

Nullage	577	673
	578	673
Bestrahlung . .	496	623
	497	623
	498	622
	—	621,5
	497	620
	497	619
Nullage	570,5	670
	572	672
	573	673
	574	673
	574,5	673
	576	673
	576	673

b) (Dämpfung 1,00205)

Nullage	606,5	658
	606,5	658
Bestrahlung . .	551	—
	550	616
	550	615
	550	615
	550	
Nullage	600	662
	599,5	660
	599,5	660
	600	660
	600	660

Die Tabelle 2 gibt einige Zahlen einer im Verlauf von neun Tagen ausgeführten Meßreihe: Das Datum, das gemessene Dämpfungsverhältnis und den Ausschlag. Durch mehr oder weniger intensives Kühlen konnten die tiefsten Drucke variiert werden, und so die Konstanz des Restausschlages bei Druckvariation im Verhältnis 1:4 nachgewiesen und kontrolliert werden. Die Messungen der Radiometerkurve sind in der Tabelle fortgelassen, ihr Verlauf ergibt sich aus der Fig 1. In ihr sind alle Punkte im Bereich

Tabelle 2.

Zeit in Stunden nach Beginn der Kühlung d. ausgeglühten Kohle m. flüssigem Sauerstoff	Dämpfungsverhältnis	Ausschlag in mm bei 2300 mm Skalenabstand, bzw. auf konstante Strahlung	Zeit in Stunden nach Beginn der Kühlung d. ausgeglühten Kohle m. flüssigem Sauerstoff	Dämpfungsverhältnis	Ausschlag in mm bei 2300 mm Skalenabstand, bzw. auf konstante Strahlung
0	1,164	101	$53^1/_2$	—	45,5
	1,157	117		—	46,5
1	$1,0029^{6}$	190	64	$1,0012_8$	44,4
17	1,0036	65		$1,0012_8$	43,6
18	$1,0031^{5}$	61	74	$1,0020_5$	43,5
$18^1/_2$	1,00316	59,0	89	1,00110	44,0
31	1,0026	54,0		1,00130	44,0
	1,0029	—	100	1,00130	43,7
	1,0025	—		—	43,5
	1,0029	54,0	112	$1,0012_9$	41,4 } Lampe verschoben?
40	1,0017	52,0	$124^1/_2$	$1,0015_5$	42,0 }
	1,0023	—		$1,0014_8$	43,5 neu justiert
$51^1/_2$	1,0022	49,0	$196^1/_2$	$1,0023_0$	44,0
	1,0022	48,0			

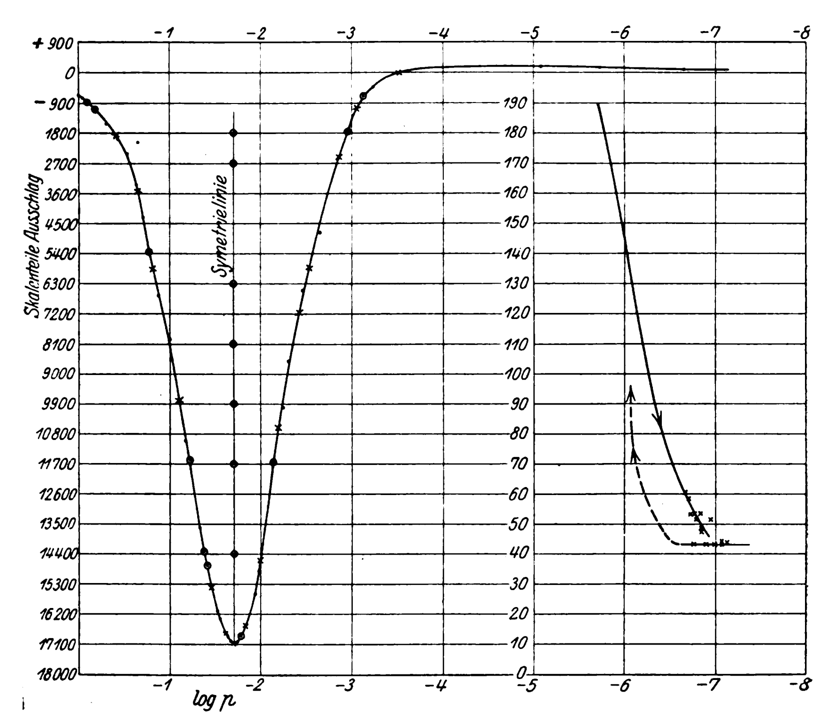

Skalenteile Ausschlag
Symetrielinie
log p

Fig. 1.

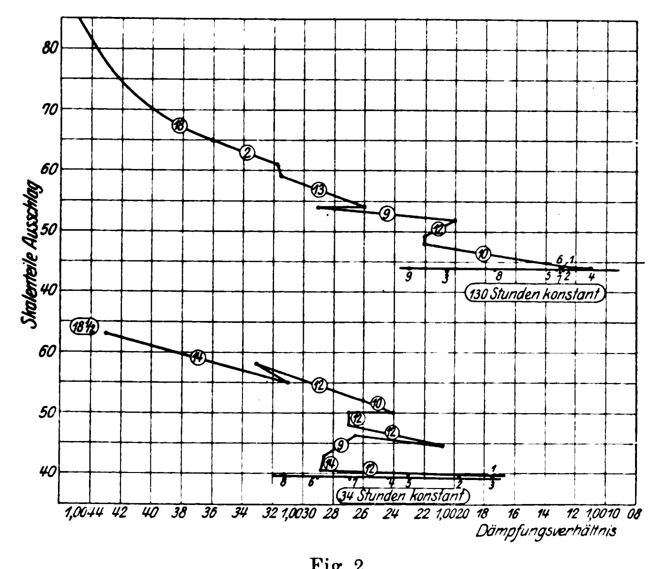

Skalenteile Ausschlag
130 Stunden konstant
34 Stunden konstant
Dämpfungsverhältnis

Fig. 2.

der Drucke von 1 bis 10^{-7} mm im gleichen Maßstabe und gesondert die letzten Messungen bei Drucken unter 10^{-5} mm als Funktion von $\log p$ aufgetragen. Naturgemäß kommt hierbei die Natur des „Restausschlags" nicht sehr deutlich zur Geltung. Beweisend dürfte die Fig. 2 sein. In ihnen sind sämtliche gemessenen Werte bei den niedrigsten Drucken, in Reihenfolge der Beobachtung mit Strichen verbunden, eingetragen; Abszisse ist das gemessene Dämpfungsverhältnis; die eingerahmten Zahlen geben die ungefähr zwischen den Messungen liegende Zeit in Stunden an. Die konstanten Restausschläge sind in der Reihenfolge der Beobachtungen numeriert, zwischen welchen stets mehrere Stunden lagen; die Beobachtung des Restausschlags wurde in der einen Messung über 34, in der zweiten über 130 Stunden ausgedehnt.

Vielleicht liegt in der Messung des Druckes durch die Dämpfung der Fehler, daß die Dämpfung des Fadens selbst nicht mehr gegen die Gasdämpfung zu vernachlässigen ist. Dann können die wahren Drucke noch tiefer gewesen sein als hier angegeben.

Berechnung der Größe des Strahlungsdruckes. Die Intensität der Strahlung wurde durch Anschluß an die Hefnerkerze[1]) zu $8,14 \times 10^{5}$ erg/sec $\pm$ 1,5 Proz. bestimmt. Die Konstanz der Strahlung wurde während der Strahlungsdruckmessungen dauernd mit einer Thermosäule kontrolliert. Der bestrahlte Teil der Flügelfläche war in einem Versuch $\pi/4$, in einem anderen Versuch wurde der ganze Flügel bestrahlt, wobei ein großer Teil der Strahlung an den Flügelrändern vorbeiging. Die bestrahlte Fläche war hier also $1,52_2$ cm². Der Abstand der Mitte des Flügels von der Drehachse war 10,0 mm. Um den zu genau zentrischer Bestrahlung gehörenden Ausschlag zu ermitteln, wurde das Bild der Lichtquelle einmal auf den linken, dann auf den rechten Rand des Flügels abgebildet. Die entsprechenden Ausschläge waren 32,0 Skt. und 56,0 Skt., so daß sich für den Ausschlag bei dem Hebelarm 10,0 mm 44,0 Skt. errechnen ließen. Bei möglichst sorgfältiger Justierung des Bildes auf die Mitte des Flügels wurde direkt gemessen 43,8 mm $\pm$ 1 Proz. (Mittelwert der in der Tabelle 1 gegebenen Restausschläge). Die Direktionskraft des Fadens ist $7,2 \times 10^{-7}$ Dyn ($\pm$ 1 Proz.).

Das mittlere Reflexionsvermögen ϱ wurde vorläufig indirekt[2]) bestimmt zu 58 Proz. (mit einer geringen Unsicherheit wegen Nichtberücksichtigung der kurzwelligen ultraroten Strahlung). Gemäß

$$p = (1 + \varrho)\, E$$

[1]) W. Gerlach, Phys. ZS. **14**, 577, 1913.

[2]) Eine direkte Messung wird in der ausführlichen Publikation mitgeteilt werden.

ergibt sich aus den angegebenen Daten ein berechneter Druckausschlag von 44,8 Skt., während gemessen wurde 44,0 ± 0,5 Skt., also der theoretische Wert des Strahlungsdrucks auf rund 2 Proz.

Eine andere Messung mit Bestrahlung des ganzen Flügels ergibt die Werte: berechnet 17,8 Skt.; gemessen 18,0 ± 0,5 Skt. Mit Rot-, Gelb- und Grün-Filter ergaben sich in relativem Maße die Werte 343, 339, 332, wobei ersterer Wert wieder wegen des nur geschätzten Reflexionsvermögens im Ultrarot unsicher ist. Die Abweichungen der einzelnen Werte um ± 2 Proz. sind verständlich, da die Ausschläge für die gefilterte Strahlung nur wenige Skalenteile betrugen.

Zusammenfassung.

1. Im Vakuum von etwa 10^{-6} bis 10^{-7} mm Hg wird ein konstanter Restausschlag des Radiometers gefunden, welcher als reiner Strahlungsdruck gedeutet wird.

2. Dieser Ausschlag ist proportional der auffallenden Energie und unabhängig von der Wellenlänge der Strahlung.

3. Der aus dem Restausschlag errechnete Strahlungsdruck stimmt mit dem theoretischen Wert überein.

Frankfurt a. M., Februar 1923. Physik. Inst. d. Universität.

Die Energieverteilung an der Kathode der Glimmentladung.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Von **A. Günther-Schulze** in Charlottenburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 12. März 1923.)

Die Anoden der Quecksilberdampfgleichrichter sind die Kathoden des Stromes der sogenannten „undurchlässigen Richtung“. Bei hinreichender Spannung tritt an ihnen in der undurchlässigen Richtung Glimmentladung auf. Es ist für die Technik von Wichtigkeit, zu wissen, wieviel Energie diese Glimmentladung auf die Kathoden überträgt.

In der Literatur konnten Angaben darüber nicht gefunden werden. Es wurde deshalb die Energieverteilung an Glimmkathoden gemessen, und zwar zunächst in Wasserstoff, Argon und Stickstoff, da eine prinzipielle Klärung der Erscheinungen für die Theorie der Glimmentladung erwünscht ist und bei Quecksilberdampf experimentelle Schwierigkeiten hinzutreten, die eine vorherige Klärung der Verhältnisse wünschenswert erscheinen lassen.

I. Folgerungen aus den bisherigen Anschauungen. Wenn a) merklich die gesamte Strömung an der Glimmkathode durch Kationen transportiert wird (es ist nicht einzusehen, weshalb bei der Gasentladung nicht ebensogut die kurzen Ausdrücke „Anionen“ und „Kationen“ an Stelle der schwerfälligen Bezeichnungen „negative Ionen“ und „positive Ionen“ verwandt werden); b) die Kationen den gesamten Kathodenfall frei durchlaufen; c) die Kationen beim Auftreffen auf die Kathode ihre gesamte, im Kathodenfall gewonnene Energie abgeben, so ist die auf die Kathode übertragene Energie

$$E = V_k \cdot i_g,$$

wo V_k der Kathodenfall und i_g die Glimmstromstärke ist.

Es ist zu prüfen, wieweit diese drei Bedingungen zutreffen.

Über den Kathodenfall liegen Theorien von Aston[1]), Skinner[2]), Wilson[3]), Ragnar Holm[4]) und J. Stark[5]) vor. Der letztere äußert sich zur Bedingung a) nicht, die übrigen Forscher leiten ab, daß

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 526, 1910.
[2]) C. A. Skinner, Phys. Rev. (2) **5**, 483, 1915; (2) **5**, 158, 1915.
[3]) H. A. Wilson, Phys. Rev. (2) **8**, 227, 1916.
[4]) Ragnar Holm, Phys. ZS. **15**, 241, 1914.
[5]) J. Stark, Jahrb. d. Radioakt. **15**, 329, 1918.

der Anteil der Elektronen an der Gesamtströmung an der Kathode so gering ist, daß er nicht in Frage kommt. So folgert z. B. Aston aus seiner Theorie, daß der Anteil der Elektronen am gesamten Strom bei normalem Kathodenfall an einer Aluminiumkathode $4 . 10^{-4}$ beträgt.

Auf die Unterschiede der verschiedenen Theorien hier einzugehen, erübrigt sich, da sich die Grundlage, auf der sie beruhen, als unhaltbar herausstellen wird.

Um die bestehenden Schwierigkeiten zu zeigen, sei ein ganz spezieller Fall, nämlich der normale Kathodenfall an einer Aluminiumkathode in Stickstoff von 1 mm Druck, über den hinreichende Messungen vorliegen, einer Analyse unterworfen.

Aus den Messungen Astons berechnet sich die Länge des Fallraumes (Crookesschen Kathodendunkelraumes) von der scharfen Kante des negativen Glimmlichtes bis zur Kathodenoberfläche für den angegebenen Fall zu $d = 2{,}15$ mm. Aus den Messungen Hehls[1]) folgt $d = 2{,}45$ mm. Im folgenden sei der Mittelwert $d = 2{,}3$ mm benutzt.

Im Gebiete des Glimmlichtes ist das Potentialgefälle fast Null, an der scharfen Kante des Glimmlichtes beginnt es plötzlich zu steigen. Die einzigen zuverlässigen Messungen über den Potentialverlauf im Fallraum scheinen mir, wie auch Kossel[2]) in einer kürzlich erschienenen Untersuchung ausführt, die von Aston zu sein, der den Potentialverlauf im Fallraum aus der Ablenkung eines quer hindurchgesandten feinen Kathodenstrahles berechnete. Sondenmessungen dürften im Fallraum verfehlt sein. Nach Aston ist die Feldstärke im Fallraum dem Abstande von der scharfen Kante des Glimmlichtes direkt proportional. Der normale Kathodenfall in Stickstoff an Aluminium beträgt nach Aston 230 Volt, also steigt das negative Potential im Fallraum gemäß Fig. 1 an.

Die freie Weglänge eines Stickstoffmoleküls bei der Temperatur von 0^{0} C und 1 mm Druck ist $7{,}22 . 10^{-3}$ cm oder bei Zimmertemperatur $7{,}83 . 10^{-3}$ cm.

W. Wien[3]) hat die freie Weglänge der Kationen in den Kanalstrahlen ermittelt und gefunden, daß sie von der gleichen Größenordnung sind, wie die nach der kinetischen Gastheorie berechneten Weglängen der Moleküle. Also läßt sich die freie Weglänge eines langsamen Stickstoffions ebenfalls zu $7{,}83 . 10^{-3}$ cm ansetzen.

Die mittlere thermische Geschwindigkeit eines Stickstoffmoleküls bei Zimmertemperatur ist $5{,}12 . 10^{4}$ cm/sec. Die gleiche Geschwindig-

[1]) Hehl, Phys. ZS. **3**, 547, 1902.
[2]) W. Kossel, Jahrb. d. Radioakt. **18**, 326, 1922.
[3]) W. Wien, Ann. d. Phys. **39**, 528, 1912.

keit erhält ein Stickstoffmolekülion nach Durchlaufen eines elektrischen Feldes von 0,04 Volt.

Demnach ist die Feldgeschwindigkeit der Kationen im Fallraum als groß im Vergleich zur thermischen Geschwindigkeit anzusehen. Infolgedessen ist die freie Weglänge der Kationen mit $\sqrt{2}$ zu multiplizieren und wird $1{,}10 \, . \, 10^{-2}$ cm.

Die mittlere freie Weglänge eines Elektrons ist dann $4{,}4 \, . \, 10^{-2}$ cm. Es entfallen also, wenn für den Fallraum Zimmertemperatur angenommen wird — und diese Annahme machen sämtliche genannten Forscher stillschweigend, wie aus den von ihnen angesetzten mittleren Weglängen folgt —, auf den gesamten Fallraum 5,2 freie Weglängen

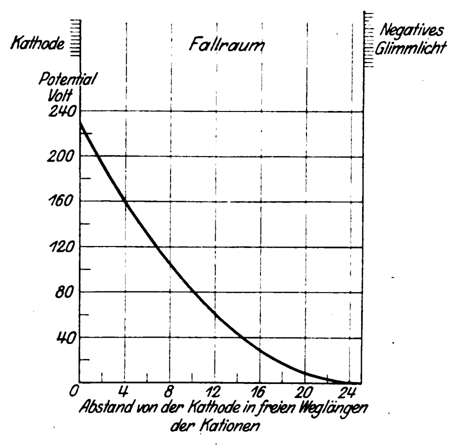


Fig. 1.

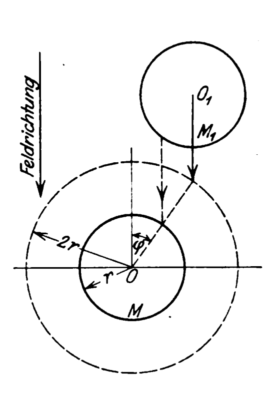


Fig. 2.

der Elektronen und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Feldgeschwindigkeit der Kationen nicht von vornherein groß gegen die thermische Geschwindigkeit ist, etwa 22 freie Weglängen der Kationen.

Wird nun angenommen, daß sämtliche Kationen in der Zone des Glimmlichtes erzeugt werden, so ergibt sich eine obere Grenze für die Energie, mit der sie an der Kathode anlangen.

Diese Energie werde unter folgenden vereinfachenden Annahmen berechnet.

1. Das stoßende und das gestoßene Teilchen haben gleiche Masse (was für Edelgase und Quecksilber ohne weiteres, für zweiatomige Gase dann zutrifft, wenn die Kationen Molekülionen sind).

2. Das gestoßene Molekül wird vor dem Zusammenstoß als ruhend angesehen (was bei den großen Feldgeschwindigkeiten der Kationen zulässig erscheint).

3. Die Zusammenstöße verlaufen rein elastisch. Ionisation durch Stoß der Kationen findet erst an der Kathode statt (was eine obere Grenze für die Energie der Kationen an der Kathode ergibt).

In Fig. 2 sei M ein ruhendes Molekül mit dem Mittelpunkt O und dem Radius r. Alle Moleküle, deren Mittelpunkte näher als $2r$ an O vorbeifliegen würden, stoßen auf M.

Jedes Quadratzentimeter des mit $2r$ um O senkrecht zur Feldrichtung geschlagenen Kreises wird in genügend langen Zeiträumen gleich oft von den Mittelpunkten der Kationen durchstoßen. Also ist die Häufigkeit, mit der ein Punkt der mit $2r$ um O geschlagenen Halbkugel von dem Mittelpunkt eines stoßenden Ions durchstoßen oder, was auf dasselbe hinausläuft, mit der ein Punkt der den Kationen zugewandten halben Oberfläche von M getroffen wird, proportional $\cos\varphi$, wenn φ der Winkel zwischen der Feldrichtung und dem Radiusvektor des getroffenen Punktes ist.

Die bei einem vollständig elastischen Stoß vom stoßenden an das ruhende Teilchen übertragene Geschwindigkeit ist

$$u = c \,.\, \cos\varphi,$$

wo c die Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens vor dem Stoß ist. Die übertragene Energie ist demnach

$$E = \tfrac{1}{2} M c^2 \,.\, \cos^2\varphi.$$

Die mittlere Energieübertragung ergibt sich, wenn die Energieübertragung bei einem unter dem Winkel φ erfolgenden Stoße mit der Häufigkeit der Stöße an der getroffenen Stelle multipliziert, das Produkt über die ganze Halbkugel integriert und das Integral durch die Zahl der Stöße dividiert wird. Es ergibt sich dann als Koeffizient der Energieübertragung das Integral:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^3\varphi \,.\, \sin\varphi \,.\, d\varphi = \tfrac{1}{4}.$$

Es wird also beim elastischen Zusammenstoß zweier Teilchen gleicher Masse, von denen das eine vor dem Zusammenstoß ruhte, im Mittel ein Viertel der Energie des stoßenden Teilchens auf das gestoßene übertragen.

Durch den Stoß wird das stoßende Kation aus der Feldrichtung abgelenkt. Dadurch wird die Zahl der Zusammenstöße vergrößert. Diese Vergrößerung ist aber nicht sehr beträchtlich. Entweder ist der Stoß mehr tangential, dann ist die Richtungsänderung gering, oder der Stoß verläuft mehr zentral, dann verliert das Kation den größten Teil seiner Geschwindigkeit und wird durch das Feld sogleich

wieder in die Feldrichtung gebracht. Überschläglich sei angenommen, daß durch diesen Einfluß die Zahl der Zusammenstöße im Fallraum von 22 auf 25 steigt.

Die Berechnung der Energie, mit der ein Kation an der Kathode ankommt, wenn es den gesamten Kathodenfall von 230 Volt bei der durch Fig. 1 dargestellten Potentialverteilung durchläuft, dabei 25 Zusammenstöße erleidet und bei jedem Zusammenstoß im Mittel ein Viertel seiner Energie verliert, ergibt eine 63 Volt entsprechende Energie. Es bleiben also von der Kathodenfallenergie nur $\frac{63}{230} = 27{,}4$ Proz. übrig, wenn sämtliche Kationen den gesamten Kationenfall durchlaufen und die Zusammenstöße vollständig elastisch sind.

Da nun aber auf den Fallraum fünf freie Weglängen der Elektronen kommen, wird ein Teil der Kationen schon im Fallraum erzeugt und durchläuft nur einen Teil des Kathodenfalles. Außerdem sind die Zusammenstöße wohl sicherlich nicht vollständig elastisch. Es wird also der Betrag von 27,4 Proz. durchaus nicht vollständig erreicht werden. Selbst der Wert 20 Proz. dürfte eher zu hoch als zu niedrig sein.

Dies Ergebnis steht nun in schroffem Widerspruch zu den Messungen der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen. Diese haben ergeben, daß die überwiegende Menge der Kanalstrahlen Geschwindigkeiten besitzt, die etwas mehr als der Hälfte des Kathodenfalles entsprechen, und daß ein merklicher Bruchteil der Kanalstrahlen sogar die dem gesamten Kathodenfall entsprechende Geschwindigkeit erreicht.

Ebenso steht das Ergebnis im Widerspruch mit den Energiemessungen an der Kathode, über die nunmehr berichtet werden soll.

Die Messungen wurden nach zwei verschiedenen Methoden in einem großen, kugelförmigen Glasgefäß von 40 cm Durchmesser ausgeführt. Das Gefäß enthielt oben einen eingeschliffenen Ansatz mit zwei eingeschmolzenen Stromzuführungen, seitlich zwei kurze Arme mit Graphitelektroden und unten eine Vertiefung für eine Quecksilberelektrode. Es war von der Firma Schott und Gen. geblasen und von der AEG zur Verfügung gestellt worden. Bei allen Messungen waren die seitlichen Graphitelektroden und die Quecksilberelektrode parallel geschaltet und dienten als Anoden. Die geringe Verunreinigung der untersuchten Gase durch die Dämpfe des Quecksilbers von 0,0005 mm Druck wurden bei den verwandten Gasdrucken von 0,5 bis 4,5 mm in Kauf genommen.

Die erste Methode bestand darin, daß eine massive, kugelförmige Kathode aus Eisen von 3 cm Durchmesser, deren Stiel durch einen darübergeschobenen Tonzylinder gegen die Gasentladung isoliert war,

in der Mitte des Gefäßes durch den Glimmstrom erhitzt wurde. Die Glimmstromstärke wurde so weit gesteigert, daß die Kugel rotglühend wurde; ihre schwarze Temperatur wurde mit einem Pyrometer nach Holborn und Kurlbaum gemessen. Dann wurde das Gefäß gründlich evakuiert, die Eisenkugel zur Anode eines Quecksilberlichtbogens gemacht und der Lichtbogenstrom so eingestellt, daß die Kugel auf dieselbe Temperatur kam, wie zuvor. Gleichzeitig wurde der Anodenfall mit Hilfe einer Sonde gemessen. Das Produkt aus Stromstärke und Anodenfall ergab diejenige Energiemenge, die nötig ist, um die Kugel auf die gemessene Temperatur zu erhitzen [1]).

Da diese Eichung in Quecksilberdampf stattfand, dessen Wärmeleitung gegenüber der Strahlung hier zu vernachlässigen ist, während sie in Argon merklich, in Wasserstoff beträchtlich ist, scheint es nahe zu liegen, hierfür eine Korrektur anzubringen. Dieses unterblieb jedoch, weil der weitere Verlauf der Versuche zeigte, daß eine solche Korrektur nicht angebracht werden durfte. Der Kathodenfall wurde mit Hilfe einer in das negative Glimmlicht eingeführten Sonde gemessen. Das spektralreine Argon war von der Firma Elektron-Griesheim bezogen, der Wasserstoff elektrolytisch entwickelt und sorgfältig getrocknet. Die Versuche ergaben folgendes:

Glimmstrom i_g mA	Kathodenfall V_k Volt	Schwarze Temperatur der Kathode °C	$V_k \cdot i_g$ Watt	Lichtbogen		$i_l \cdot e_a$ Watt	Energieausbeute der Kathode Proz.
				Strom i_l Amp.	Anodenfall e_a Volt		
1. Spektralreines Argon. $p = 1{,}83$ mm.							
0,187	860	865	160,8	10,2	11,4	116	72,2
2. Wasserstoff. $p = 2{,}37$ mm.							
0,127	1389	713	176,5	4,81	14,4	69,3	39,3

Der Versuch, die Stromstärke an der Kathode noch weiter zu steigern, führte stets zum Umschlag der Entladung in einen Lichtbogen. Geringe Stromstärken, vor allem das Gebiet des normalen Kathodenfalles, lassen sich nach dieser Methode nicht untersuchen, weil die Kathode nicht heiß genug wird.

Hierzu wurde die folgende zweite Methode benutzt. Bei ihr bestand die Kathode aus einem U-förmig in der Mitte der Glaskugel an den beiden Stromzuführungen aufgehängten Bande aus Platinfolie

[1]) Siehe ZS. f. Phys. **13**, 378, 1923.

von 0,01 mm Dicke, 2 mm Breite und 250 mm Länge. Die Stromzuführungen waren gegen die Glimmentladung geschützt, so daß diese nur auf dem Platin selbst aufsaß. Das Platinband wurde als Kathode durch den Glimmstrom erhitzt. Dadurch stieg sein Ohmscher Widerstand. Dieser wurde dadurch gemessen, daß ein geringer Meßstrom durch das Band geschickt und der dadurch hervorgerufene Spannungsverlust ermittelt wurde. Nach jedem Versuch wurde das Band ohne Änderung der Gasfüllung geeicht, indem sein Widerstand als Funktion der ihm durch einen Belastungsstrom zugeführten Energie ermittelt wurde. Mit Hilfe dieser Eichung ließ sich dann feststellen wieviel Energie bei dem Glimmstromversuch an das Band abgegeben worden war. Die beiden Stromkreise, der Spannungskreis (1800 Volt) und der Meßkreis (120 Volt), waren, von ihrer Berührungsstelle abgesehen, gut gegeneinander isoliert. Stets wurde kontrolliert, ob die Kreise sich gegenseitig beeinflußten und etwaige geringfügige Korrekturen in Anwendung gebracht. Fig. 3 gibt die angewandte Schaltung wieder. Die Messungen wurden in N und H für eine Anzahl verschiedener Drucke bei je drei Stromdichten durchgeführt und ergaben die Werte der Tabelle 1 und 2.

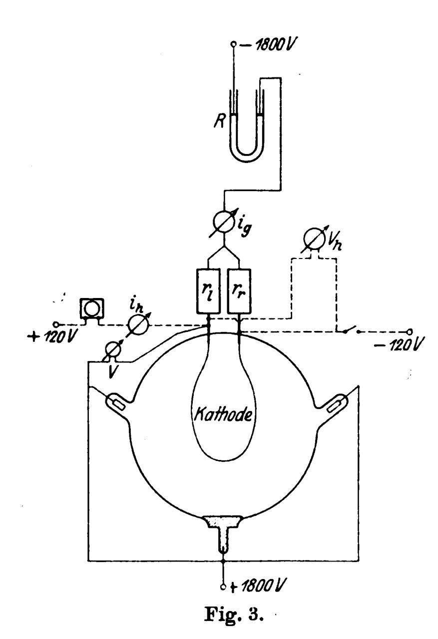


Fig. 3.

Die Versuchsreihe in Wasserstoff von 2,52 mm Druck ist das Mittel aus mehreren, mit besonderer Sorgfalt ausgeführten Messungsreihen, die den Zweck hatten, festzustellen, wie die Ausbeute bei konstantem Druck von der Stromstärke abhängt. Nach dieser Reihe scheint sie anfangs mit der Stromstärke schnell zuzunehmen, dann über einen größeren Bereich ziemlich konstant zu bleiben und schließlich wieder zu sinken.

Die anderen Messungsreihen, die etwas streuen, zeigen im großen und ganzen das gleiche. Ferner folgt aus den Messungen in Wasserstoff, daß die Ausbeute mit dem Druck steigt. Trägt man für alle Drucke die Ausbeute als Funktion der gesamten Kathodenfallenergie auf, zieht, so gut es geht, die verbindenden Kurven und entnimmt

Tabelle 1. Wasserstoff. Oberfläche der Kathode 10 cm².

Versuch Nr.	Spannung am Gefäß V Volt	Glimmstrom i_g mA	Kathodenfall V_k Volt	$V_k \cdot i_g$ Watt	Widerstand der Kathode r Ohm	Temperatur der Kathode °C	Zur Erzeugung der Temperatur erforderliche Energie Watt	Energieausbeute der Kathode Proz.
				1. $p_0 = 0,34$ mm.				
1	655	2,40	625	1,50	2,29	64	0,88	58,7
2	803	6,49	772	5,00	2,99	161	2,20	44,0
3	1195	17,2	1165	20,0	4,07	322	4,80	24,0
				2. $p_0 = 0,904$ mm.				
4	464	5,79	430	2,49	2,29	64	1,43	57,5
5	568	11,11	534	5,93	2,83	137	3,70	62,4
6	827	25,4	790	20,0	4,10	326	8,30	41,5
				3. $p_0 = 1,67$ mm.				
7	402	5,23	350	1,83	2,18	74	1,00	54,7
8	479	13,1	419	5,48	2,58	101	3,20	58,4
9	647	28,1	600	16,9	3,73	269	7,63	45,3
				4. $p_0 = 2,52$ mm.				
10	381	6,64	293	1,95	—	—	0,64	32,8
11	400	9,47	334	3,16	—	—	1,50	47,5
12	435	13,12	371	4,87	—	—	2,97	61,0
13	497	18,05	434	7,83	—	—	4,73	60,4
14	555	22,84	492	11,22	—	—	7,18	64,0
15	596	27,5	535	14,7	—	—	9,70	66,0
16	648	32,7	588	19,2	—	—	11,40	59,4
				5. $p_0 = 3,38$ mm.				
17	369	10,9	292	3,17	2,28	60	1,95	61,5
18	460	27,4	380	10,4	2,94	152	6,61	63,6
19	571	43,7	490	21,4	3,76	272	12,4	58,0
				6. $p_0 = 4,52$ mm.				
20	380	18,8	290	5,46	2,52	92	4,03	73,8
21	429	33,1	330	10,9	3,14	181	8,06	73,8
22	530	54,3	426	23,1	4,05	316	15,06	65,2
23	541	56,2	437	24,5	4,13	328	16,03	65,5

aus ihnen die Ausbeute für eine Kathodenfallenergie von 15 Watt, so ergibt sich Tabelle 3.

Der an der massiven Eisenkugel bei der hohen Stromdichte von 5 mA/qcm gewonnene Wert von 39,3 Proz. paßt sich in die Tabelle 1 ein, wenn man annimmt, daß das Sinken der Ausbeute mit zunehmender Stromdichte sich bei höheren Stromdichten fortsetzt.

Aus Tabelle 2 für Stickstoff folgt die gleiche Abhängigkeit der Ausbeute von der Stromdichte bei gegebenem Druck wie bei Wasserstoff, dagegen ist die Ausbeute bei kleinen Drucken wesentlich höher

Tabelle 2. Stickstoff. Oberfläche der Kathode 10 cm².

Versuch Nr.	Spannung am Gefäß V Volt	Glimmstrom i_g mA	Kathodenfall V_k Volt	$V_k \cdot i_g$ Watt	Widerstand der Kathode r Ohm	Temperatur der Kathode °C	Zur Erzeugung der Temperatur erforderliche Energie Watt	Energieausbeute der Kathode Proz.
				1. $p_0 = 0{,}495$ mm.				
1	520	5,98	485	2,90	3,24	168	1,52	52,4
2	652	10,26	607	6,22	4,05	280	3,10	49,8
3	772	15,90	727	11,55	4,72	380	5,20	45,1
				2. $p_0 = 1{,}06$ mm.				
4	365	8,08	315	2,54	3,18	161	1,42	55,9
5	472	13,8	417	5,75	4,03	275	3,77	65,6
6	634	24,7	577	14,3	5,12	442	8,30	58,3
				3. $p_0 = 1{,}62$ mm.				
7	324	8,56	258	2,21	3,10	150	1,60	72,4
8	586	32,4	513	16,6	5,45	488	10,3	62,3
				4. $p_0 = 2{,}30$ mm.				
9	312	8,74	232	2,02	2,90	119	1,22	60,4
10	380	15,7	298	4,68	3,62	223	2,69	57,5
11	569	38,3	476	18,2	5,07	428	8,10	44,5
				5. $p_0 = 3{,}53$ mm.				
12	333	14,7	218	3,19	3,40	190	2,34	73,4
13	416	24,7	293	7,24	4,14	350	4,35	60,1
14	587	59,0	453	26,7	5,71	528	13,20	49,5
				6. $p_0 = 4{,}56$ mm.				
15	408	26,5	243	6,44	3,98	270	4,02	62,5
16	575	65,3	385	25,1	5,58	508	12,2	48,7

als bei Wasserstoff. Infolgedessen rücken die zu den verschiedenen Drucken gehörigen Werte näher zusammen und die Abhängigkeit vom Gasdruck tritt nicht so deutlich zutage.

Das aber zeigen sämtliche Messungen nach beiden Methoden mit voller Deutlichkeit: Der an die Kathode übertragene Teil der

Tabelle 3.

Druck mm	Ausbeute Proz.
0,34	27
0,904	41
1,67	46
2,26	52
3,38	59
4,52	69

Kathodenfallenergie ist das Mehrfache von dem, der aus den eingangs angestellten Überlegungen folgt. So beträgt beispielsweise im normalen Kathodenfall in Stickstoff von 1,6 mm Druck die Ausbeute 72 Proz., während die Erwägungen das vom Druck unabhängige Maximum von 20 Proz. ergeben haben.

Dagegen stehen die Energiemessungen in bester Übereinstimmung mit den Geschwindigkeitsmessungen an Kanalstrahlen, die allerdings bei sehr viel höheren Spannungen erzeugt wurden und deren mittlere Geschwindigkeit etwa 50 bis 60 Proz. des gesamten Kathodenfalles entspricht, wobei zu berücksichtigen ist, daß ein Teil der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen wieder verloren geht, ehe sie das Gebiet erreichen, in dem ihre Geschwindigkeit gemessen wird. Ein merklicher Teil der Kanalstrahlen besitzt eine Geschwindigkeit, die dem vollen Kathodenfall entspricht.

Beide Tatsachen zwingen zu dem Schluß, daß ein merklicher Teil der Kationen den gesamten Kathodenfall durchläuft, ohne mit einem Molekül zusammenzustoßen. Also kommen auf den Fallraum im Mittel nicht 22, sondern nur wenige freie Weglängen der Kationen. Es ist daher die Annahme der Zimmertemperatur für den Fallraum verfehlt. Es muß in ihm eine so hohe Temperatur herrschen, daß die Zahl der freien Weglängen von 22 auf einige wenige vermindert wird.

Gemäß Fig. 1 kommt das an das Glimmlicht grenzende Fünftel des Fallraumes für den Kathodenfall kaum in Betracht. Auf die restlichen $^4/_5$ entfallen 17 mittlere freie Weglängen. Es sei angenommen, daß die Temperatur im Fallraum so hoch ist, daß sich die 17 freien Weglängen auf 4 vermindern, also die 4,25fache Größe erreichen.

Für die freie Weglänge L gilt die Gleichung:

$$L = \frac{\eta \cdot \pi}{\varrho \cdot \frac{12}{13} u},$$

wo η der Reibungskoeffizient, ϱ die Dichte des Gases und u die mittlere Molekulargeschwindigkeit ist. Es wird also

$$4{,}25 = \frac{L_2}{L_1} = \frac{\eta_2 \varrho_1 u_1}{\eta_1 \varrho_2 u_2}.$$

Nun ist

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}},$$

und nach Sutherland

$$\eta_T = \eta_0 \cdot \frac{1 + \frac{C}{273}}{1 + \frac{c}{T}} \cdot \sqrt{\frac{T}{273}}.$$

Nach einigen Umwandlungen ergibt sich:

$$T_2 = \frac{4{,}25}{2} \cdot \frac{T_1^2}{T_1 + c} \pm \sqrt{\frac{4{,}25 \cdot T_1^2 \cdot c}{T_1 + c} + \left(\frac{4{,}25}{2} \cdot \frac{T_1^2}{T_1 + c}\right)^2};$$

für N ist $c = 111$ und es wird, wenn $T_1 = 291^0$ gesetzt wird, $T_2 = 996^0$. Bei 1,62 mm Druck (Versuch Nr. 7 und 8) beträgt die Dicke des Fallraumes 1,42 mm. Vier Fünftel davon, also 1,13 mm, müssen auf eine mittlere Temperatur von 996° abs. oder 723° C gebracht werden. Die eine Begrenzung des Fallraumes ist die Kathodenoberfläche; die an diese abgegebene Energie wird an der Kathode als Energieausbeute mitgemessen. Diese Energie ist nicht groß, weil die Kathode selbst beträchtlich erhitzt ist und an ihr außerdem noch ein Temperatursprung besteht, der sich bei der Steilheit des Temperaturgefälles und der geringen Gasdichte auf einige hundert Grad C schätzen läßt. Die andere Grenze des Fallraumes ist das negative Glimmlicht. Eine genaue Berechnung der nach dieser Seite abgegebenen Energiemenge ist bei der verwickelten Form der durch die hängende Platinschleife gebildeten Wärmequelle nicht möglich. Es kann sich nur um eine Überschlagsrechnung handeln. Wird angenommen, daß die Wärmefeldlinien von der Wärmequelle aus einander parallel gehen, so ergibt sich eine zu kleine Wärmemenge, da sie in Wirklichkeit divergieren. Dieses möge erstens durch die Annahme kompensiert werden, daß bereits in einem Abstande von 10 cm von der Kathode Zimmertemperatur herrscht, während in Wirklichkeit die Glaswand in 20 cm Abstand etwa eine Temperatur von 50° C hat. Eine weitere Kompensation erfolgt dadurch, daß das Wärmegefälle in der Nähe der Kathode durch die im negativen Glimmlicht entwickelte Wärme verringert wird. Unter diesen vereinfachenden Annahmen ergibt sich bei einer Temperatur von 996° des Fallraumes und einer mittleren Wärmeleitfähigkeit des Stickstoffs von $3{,}915 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Watt}}{\text{cm g sec}}$ die von 1 cm² Oberfläche des Fallraumes in der Sekunde abgegebene Wärme:

$$u = 0{,}0373 \text{ Watt}.$$

Da die gesamte Oberfläche der Kathode 10 qcm beträgt, ist die insgesamt zur Deckung dieser Verluste erforderliche Energiemenge

0,37 Watt. Diese Energie muß durch denjenigen Teil der Glimmentladungsenergie der Kationen geliefert werden, der nicht an die Kathode abgegeben wird. Die gesamte Energie des Kathodenfalles betrug in Versuch Nr. 7 2,21 Watt. 28 Proz. davon oder 0,62 Watt gehen im Fallraum verloren, d. h. die im Fallraum zur Verfügung stehende Energie ist mehr als ausreichend, den Fallraum auf eine Temperatur von 996° abs. zu erhitzen.

Diese hohe Temperatur des Fallraumes ist der Grund dafür, daß bei den beschriebenen Versuchen nach der ersten Methode keine Korrektur für die Wärmeableitung von der Kathode an das Gas angebracht wurde. Genaue Berechnungen über die Wärmeableitungen anzustellen, ist zwecklos, weil für einen Gasraum von der Dicke weniger freier Weglängen der integrale Temperaturbegriff doch nicht mehr exakt anwendbar ist.

Die Überschlagsrechnung dürfte jedoch den Nachweis erbracht haben, daß die zur Erhitzung des Fallraumes erforderliche Wärmemenge der Größenordnung nach zur Verfügung steht und daß demnach durch die im Fallraum frei werdenden Energiemengen in ihm eine so hohe Temperatur erzeugt werden muß, daß nur ganz wenige freie Weglängen der Kationen auf den Raum entfallen. Und zwar dürfte die Temperatur ebenso wie das Temperaturgefälle und die freie Weglänge von einem Maximum in nächster Nähe der Kathode nach dem Glimmlicht zu schnell abnehmen. [Die Existenz einer adsorbierten Gashaut von molekularer Dicke auf der Kathode, die von J. Stark[1]) zur Erklärung herangezogen wird, wird meines Erachtens hierdurch nicht berührt.]

Hiermit ergibt sich nun ein ganz neues Bild der Glimmentladung an der Kathode. Da die freien Weglängen der Elektronen viermal so groß sind wie die der schnellen Kationen, so durchlaufen die an der Kathode erzeugten Elektronen größtenteils den gesamten Kathodenfall frei, treffen mit der ihm entsprechenden Energie in der Zone des negativen Glimmlichtes ein, wo schon eine beträchtlich größere Gasdichte herrscht und bilden hier in zahlreichen Zusammenstößen die ihrer Energie entsprechende Anzahl Ionenpaare. So vermag beispielsweise in Stickstoff beim normalen Kathodenfall von 230 Volt und der Ionisierungsspannung von 16,9 Volt ein Elektron maximal 13,6 Ionenpaare zu bilden.

Ob es wirklich so viele Ionenpaare bildet und vor allem, ob so viele Kationen für die Strömung durch den Fallraum zur Verfügung

---

[1]) J. Stark, Jahrb. d. Radioakt. **15**, 329, 1918.

stehen, ist eine andere Frage, die sich qualitativ beantworten läßt. Das negative Glimmlicht emittiert Strahlung, die dadurch zustande kommt, daß Elektronen, die entweder frei sind oder ein Atom in einer weiteren Bahn umkreisen, in die Normalbahn fallen. Das dabei von einem Atom ausgestrahlte Energiequant wird von den umgebenden Atomen wieder absorbiert und führt dort wieder zur Anregung oder Ionisation. Sowie jedoch die Quanten das Gebiet des Glimmlichtes verlassen, sind sie für den Ionisierungsvorgang verloren und dieser Verlust muß letzten Endes aus der Ionisierungsenergie der von der Kathode kommenden Elektronen gedeckt werden. Es stehen also für den positiven Strom weniger als 13,6 Kationen pro Elektron zur Verfügung. Wird angenommen, es seien beispielsweise 10, so ergibt sich folgende Energieverteilung: 10 Proz. der gesamten Strömung werden durch Elektronen, 90 Proz. durch Kationen gebildet. Die 90 Proz. der Energie setzen sich wiederum zusammen aus 72 Proz., die an die Kathode abgegeben werden, und 18 Proz., die das Gas im Fallraum auf die nötige Temperatur bringen, wozu nach der Überschlagsrechnung auch 18 Proz. gut ausreichen. Werden die an die Kathode abgegebenen 72 Proz. nicht auf die gesamte Kathodenfallenergie, sondern auf die Energie der positiven Strömung bezogen, so betragen sie 80 Proz. davon. Nahezu der gleiche Betrag ergibt sich aber auch aus der Annahme, daß im Mittel vier freie Weglängen, also drei Zusammenstöße, auf den wirksamen Teil des Funkenraumes entfallen, wenn die Gruppierung der Zusammenstöße um das Mittel 3 (bei vier freien mittleren Weglängen) nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen berechnet und die daraus sich ergebenden verschiedenen Energien, mit denen die Kationen an der Kathode ankommen, gemittelt werden.

Im übrigen möchte ich jedoch den Ausführungen von Herrn Kossel[1]) beistimmen, wonach wir von einer exakten Theorie des Kathodenfalles noch weit entfernt sind. Es seien nur einige Andeutungen darüber gemacht, in welcher Richtung hier wohl vorzugehen wäre. Offenbar hat die Glimmentladung mit dem Lichtbogen das gemeinsam, daß eine hohe Temperatur an der Kathode erforderlich ist. Während aber beim Lichtbogen die Kathode selbst so heiß sein muß, daß sie Glühelektronen auszusenden vermag, genügt es bei der Glimmentladung, wenn die Temperatur des Gases unmittelbar an der Kathode so hoch ist, daß die Kationen die zur Stoßionisation an der Kathode nötige freie Weglänge erhalten.

---

1) L. c.

Hierzu ist bei gegebenem Kathodenfall eine Mindestenergie, also auch eine Mindeststromdichte nötig. Das ist die Stromdichte des normalen Kathodenfalles. (Bei dem Ionisierungsvorgang an der Kathode spielt außerdem vielleicht die Intensität der Resonanzstrahlung eine wichtige Rolle.)

Steigt im Gebiete des anomalen Kathodenfalles die Stromdichte, so steigt die Dichte der Ionen im Glimmlicht. Die Molisierung ist aber dem Quadrat der Ionendichte proportional, steigt also schneller als die Stromdichte. Wird also beispielsweise durch Erhöhung der Stromdichte die Zahl der von der Kathode ausgehenden Elektronen verdoppelt, so wird die Zahl der für die positive Strömung zur Verfügung stehenden Kationen wegen der erhöhten Molisierung nicht verdoppelt. Demnach muß der Kathodenfall steigen, damit trotzdem die doppelte Anzahl Elektronen erzeugt werden können. Infolgedessen werden die Elektronen durchdringender, die Zone des Glimmlichtes wird länger, so daß sich sowohl die Ionendichte als auch die Resonanzstrahlverluste in ihm ändern. Das alles macht die Erscheinung sehr verwickelt und dürfte ihre exakte Behandlung sehr erschweren.

Zum Schluß sei noch kurz die Frage behandelt, wie eine künstliche Heizung der Kathode wirkt. Da die geheizte Kathode ihre Wärme durch Leitung und Strahlung an das Gas abgibt und dadurch dessen Dichte verringert, ist anzunehmen, daß die Heizung ebenso wirkt, als wenn das Gas verdünnt würde. Das ist in der Tat der Fall. Die Dicke des Fallraumes wird bedeutend größer und die Stromdichte des normalen Kathodenfalles bedeutend geringer, wenn die Kathode auf Rotglut erhitzt wird.

Daneben besteht noch die in folgender Tabelle 4 angegebene Wirkung der Heizung auf den normalen Kathodenfall selbst.

Tabelle 4.

Heizstrom der Kathode Amp.	Normaler Kathodenfall in Wasserstoff von 3,38 mm Druck Volt
0,12	280
0,80	284
1,60	304
2,00	321
2,40	339
2,80 helle Rotglut	360

Wird bei zwei gegebenen Heiztemperaturen der Kathode die Stromdichte der Glimmentladung geändert, so ergeben sich die Kurven der Figur 4. Danach scheint sich der Gradient $\frac{dV}{di}$ durch die Heizung nicht zu ändern, sondern nur der normale Kathodenfall.

Diese Abhängigkeit des Kathodenfalles von der Temperatur der Kathode ist für exakte Messungen sehr wichtig. Nach den Versuchen der Gruppe 1 kann die Kathode durch die Glimmentladung bis zur Rotglut erhitzt werden. Ist die Wärmekapazität der Kathode gering (wie bei Platinfolie), so erfolgt die Erhitzung auf die Endtemperatur sehr schnell. Hat die Kathode jedoch ein größeres Volumen, so können viele Minuten vergehen, ehe sie ihre Endtemperatur erreicht.

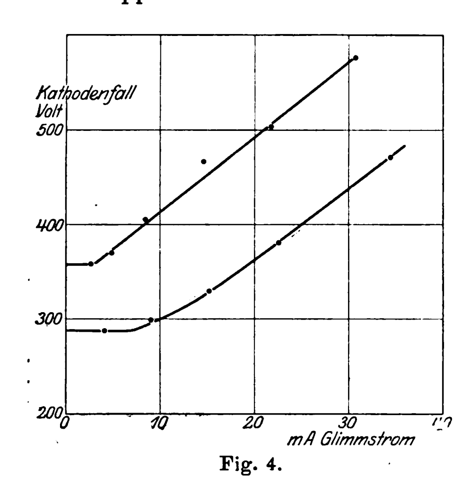


Fig. 4.

Definierte Werte ergeben sich nur, wenn entweder die Wärmekapazität der Kathode so groß gewählt und die Ablesungen so schnell vorgenommen werden, daß die Oberfläche der Kathode auf Zimmertemperatur bleibt, oder wenn mit den Beobachtungen gewartet wird, bis die Endtemperatur erreicht ist.

Hierauf scheint bei den bisherigen Messungen nicht immer hinreichend geachtet zu sein.

Zusammenfassung.

1. Aus den bisherigen Anschauungen über den Kathodenfall der Glimmentladung, wonach im Crookesschen Dunkelraum keine wesentliche erhöhte Temperatur herrscht, so daß in ihm z. B. in Stickstoff die positiven Ionen auf ihrem Wege zur Kathode etwa 25 Zusammenstöße erleiden, folgt, daß höchstens 20 Proz. der Kathodenfallenergie auf die Kathode übertragen werden können.

2. Nach zwei verschiedenen Methoden wurde der an die Kathode abgegebene Bruchteil der gesamten Kathodenfallenergie gemessen. Die erste Methode bestand darin, daß eine Eisenkugel als Kathode durch den Glimmstrom bis zur Rotglut erhitzt und dann ermittelt wurde, wieviel Energie der Eisenkugel zugeführt werden mußte, um sie auf die gleiche Temperatur zu erhitzen. Bei der zweiten Methode

wurde die Widerstandserhöhung eines als Kathode dienenden Bandes aus dünner Platinfolie durch die Glimmentladung gemessen und dann wiederum ermittelt, welche Energie dem Bande zugeführt werden mußte, um diese Widerstandserhöhung hervorzubringen.

3. Nach der ersten Methode ergab sich, daß in Argon von 1,83 mm Druck 72 Proz. der Kathodenfallenergie und in Wasserstoff von 2,37 mm Druck 39 Proz. auf die Kathode übertragen werden.

4. Nach der zweiten Methode ergaben sich in Stickstoff und Wasserstoff Werte, die von 27 Proz. mit dem Gasdruck bis über 70 Proz. stiegen.

5. Hieraus folgt (ebenso wie aus den allerdings bei sehr viel höheren Spannungen ausgeführten Messungen der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen) zwingend, daß ein merklicher Teil der Kationen den gesamten Kathodenfall durchläuft, ohne mit einem Molekül zusammenzustoßen. Es muß also in dem Dunkelraum eine so hohe Temperatur herrschen, daß die Zahl der freien Weglänge auf einige wenige vermindert wird.

6. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß bei dem gewählten Beispiel dazu eine Temperatur von 720° C erforderlich ist und daß der nicht an die Kathode abgegebene, also im Dunkelraum verbrauchte Teil der Kathodenfallenergie mehr als ausreichend ist, das Gas im Dunkelraum auf diese Temperatur zu erhitzen.

7. Da die freie Weglänge der Elektronen viermal so groß ist, wie die der Kationen, durchlaufen sie den Kathodenfall größtenteils ohne Zusammenstöße und erzeugen erst im negativen Glimmlicht Ionen, wobei die maximal mögliche Ionenerzeugung durch den Quotienten Kathodenfall/Ionisierungsspannung gegeben ist. Daraus folgt, daß bei normalem Kathodenfall das Verhältnis von Elektronenstrom zum Kationenstrom an der Kathode von der Größenordnung 1 : 10 ist.

8. Der normale Kathodenfall steigt bis 1000° nicht unbeträchtlich mit der Temperatur der Kathode.

Über eine mögliche periodische Massenänderung infolge der Relativbewegung der Erde.

Von **Karl Fehrle** in Freiburg i. B.

(Eingegangen am 5. März 1923.)

Die Unregelmäßigkeiten der Atomgewichte lassen sich, wie ich gezeigt habe, betrachten als die Abweichungen von dem Zustande, welchen die Atome, losgelöst aus dem Verbande mit der übrigen Materie, hätten[1]). Zerlegt man diese Abweichungen in ihre harmonischen Komponenten, so lassen die Phasen der einzelnen Schwingungen zunächst keinen gesetzmäßigen Zusammenhang erkennen. Nimmt man aber eine Phasenverschiebung um $-7{,}375\,n^0$ vor, so haben die Phasen denselben Gang wie die Valenzen im periodischen System der chemischen Elemente, wie ich in einer vorhergehenden Arbeit[2]) gezeigt habe. Der durch diese Phasenverschiebung erreichte Zustand muß also vor allen anderen ausgezeichnet sein. Ich werde ihn weiterhin, aus gleich ersichtlichen Gründen, den Zustand der relativen Ruhe nennen. Gegenüber diesem Zustand sind also die Phasen der einzelnen Elemente um $+7{,}375\,n^0$ verschoben. Das heißt: Die Schwingungen, die im Zustande der relativen Ruhe zur Zeit t bei einem Element ankommen würden, treffen daselbst bereits um $\frac{7{,}375}{360} \cdot T_n . n$ sec früher ein, wo T_n die Schwingungsdauer der betreffenden Komponente bedeutet. Dies läßt sich auf zwei Arten erklären, welche in Wirklichkeit aber nur die beiden Seiten ein und desselben Vorgangs zu sein scheinen. Entweder: Das System hat eine merklich konstante, erst in ungeheuer langen Zeiträumen merklich veränderliche, gleichförmig zunehmende Geschwindigkeit relativ zum Äther. Oder: In einem relativ zum Äther ruhenden System sind die Schwingungen der Atome verspätet. Beide Vorgänge scheinen einander aber gegenseitig zu bedingen. Das heißt: Die Fortbewegung des ganzen Systems relativ zu einem anderen System ist mit einer Verzögerung in der Schwingungsbewegung der Atome verbunden. Die Beschleunigung dieser fortschreitenden Bewegung wäre für alle Elemente dieselbe, denn die Phasenverschiebung von $7{,}375\,n^0$ macht für alle Schwingungen in ein und demselben Zeitraum dieselbe Wegelänge der fortschreitenden Bewegung aus. Diese beschleunigte Bewegung ist also unabhängig von dem

[1]) Phys. ZS. **21**, 162, 1920.
[2]) ZS. f. Phys. **13**, 264, 1923.

chemischen Charakter der Materie und gleicht daher derjenigen in einem Schwerefelde. Mithin liegt es nahe, anzunehmen, daß es ein und dasselbe System stehender Wellen ist, welches die speziellen Massenänderungen der Atome und welches die allgemeine Massenanziehung vermittelt. Das charakteristische dieser Annahme liegt darin, daß die allgemeine Massenanziehung an das Zusammenstimmen spezieller von dem chemischen Charakter der in Wechselwirkung miteinander stehenden Atome abhängiger Schwingungen gebunden erscheint, deren Amplituden durch Gleichung (2) meiner vorigen Arbeit gegeben sind, und deren Phasen dem Gang der Valenzen im periodischen System der chemischen Elemente folgen, und daß sie doch völlig unabhängig vom chemischen Charakter der gravitierenden Massen ist, wie ich oben gezeigt habe. Bekanntlich wäre die erwähnte Verzögerung in der Schwingungsbewegung der Atome, aber nur diese, nicht auch der für jedes Element charakteristische Gang der damit verbundenen Massenänderung, eine Konsequenz der Relativitätstheorie.

Wenn es auch ausgeschlossen ist, daß wir eine Änderung der Atomgewichte infolge einer Änderung der Geschwindigkeit des ganzen Systems jemals werden messen können, weil sie, um merklich zu werden, viel zu langer Zeiträume bedürfte, so müßte doch ein anderer Effekt meßbar sein, nämlich der Einfluß des halbjährlichen Unterschiedes der Gesamtgeschwindigkeit infolge der in ihre Richtung fallenden Komponente der Bahngeschwindigkeit der Erde, sowie der halbtägige infolge der Rotation der Erde. Die durch die betreffende Phasenverschiebung bedingte Massenänderung kann sofort aus meiner Kurve[1]) abgelesen werden. Man hat dieselbe nur um so viele Bruchteile einer Einheit der x-Achse nach links bzw. nach rechts zu verschieben, als die betrachtete Phasenverschiebung Bruchteile von $5\,n^0$ ausmacht. Der Unterschied der Ordinaten in der alten und neuen Lage gibt dann die Massenänderung an. In allen Fällen, wo Elemente auf die Knickstellen der Kurve fallen, ergibt sowohl die positive als auch die negative Phasenverschiebung eine Massenänderung in derselben Richtung, so daß hier nur vierteljährliche bzw. vierteltägige Perioden zu messen wären, also nur der einfache Effekt. Da die Massenänderung pro Atomgewicht zu berechnen ist, so wäre der größte Effekt für ein und dasselbe Gewicht von dem Elemente mit kleinstem Atomgewicht zu erwarten. Als Gegengewicht müßte ein dem ver-

[1]) Phys. ZS. **21**, 382, 1920. Über die Darstellung des periodischen Systems der chemischen Elemente mittels harmonischer Schwingungen. Freiburg i. B., Freiburger Druck- und Verlagsgesellschaft, 1922.



wendeten Gefäß in allen Stücken gleiches, aber (zum Teil) gefüllt mit einem Material, das für die betreffende Phasenverschiebung die entgegengesetzte Massenänderung zeigt, angewandt werden. Ein kleiner Rest könnte durch Tara von beliebigem Material ausgeglichen werden.

Der Effekt ist also nur aus dem Grunde zu messen, weil ein und dieselbe Phasenverschiebung bei den verschiedenen Elementen verschiedene Massenänderung hervorbringt. Von der Relativitätstheorie könnte er nicht vorhergesagt werden, denn diese kennt nur einen allgemeinen Effekt, der lediglich von der Geschwindigkeit, nicht aber von dem speziellen Charakter des verwendeten Materials abhängig ist. Die Möglichkeit, eine Relativbewegung der Erde aus Messungen an Atomen zu konstatieren, ist nur durch den Umstand gegeben, daß die Atome der verschiedenen Elemente in verschiedener Weise auf ein und dieselbe Verzögerung ihrer Schwingungsbewegung reagieren. Alle bisher in dieser Hinsicht unternommenen Versuche hatten ja gerade zur Voraussetzung, daß eine Relativbewegung der Erde sich bei jedem Material in derselben Weise geltend mache. Es enthielt deshalb keiner der verwendeten Apparate leicht bewegliche Teile, welche, unter der Voraussetzung, daß verschiedene Elemente auf dieselbe Phasenverschiebung in verschiedener Weise reagieren, eine solche Phasenverschiebung hätten anzeigen können, weil man auf einen solchen Effekt gar nicht vorbereitet war. Er ist eben nur deshalb mit der Wage festzustellen, weil die auf beiden Schalen befindlichen Massen bei einer Phasenverschiebung eine verschiedene Änderung erfahren. Daß ein solcher Effekt bisher der Beobachtung entgangen ist, dürfte daran liegen, daß unter den angegebenen Gesichtspunkten bis jetzt noch nie Wägungen vorgenommen worden sind. Wie ein Überschlag zeigt, liegt er bei den Elementen mit kleinem Atomgewicht gerade noch innerhalb der Grenze, die der Empfindlichkeit und Steigerung der Belastung gezogen ist. Wo also einmal zufällig günstige Umstände bei einer mit denselben Körpern längere Zeit zu anderen Zwecken durchgeführten Versuchsreihe zusammentrafen, wird man die Abweichungen dem Fehler zugeschrieben haben, da man naturgemäß nach einem periodischen Gang derselben nicht suchte.

Freiburg i. B., Februar 1923.

Bemerkung über Entladungen in dissoziierten Gasen.

Von **R. Seeliger** in Greifswald.

(Eingegangen am 13. März 1923.)

Seit längerer Zeit habe ich versucht, den Einfluß von Verunreinigungen des Füllgases auf die Glimmentladung zu studieren und bin dabei zu Ergebnissen gekommen, die mir grundsätzlich neue Gesichtspunkte in der Beurteilung von Gasentladungsfragen zu liefern scheinen. Da ich aus äußeren Gründen meine Untersuchungen erst in einiger Zeit veröffentlichen kann und inzwischen eine sehr interessante und inhaltreiche Arbeit von Wood[1]) erschienen ist, deren Ergebnisse sich mit meinen berühren, möchte ich im folgenden an die Woodsche Arbeit einige Bemerkungen anschließen, die vielleicht allgemeineres Interesse beanspruchen können. Von meinen Versuchen sei nur der folgende erwähnt, weil er in unmittelbarer Beziehung zu den Schlußfolgerungen von Wood steht und in besonders deutlicher Weise zeigen dürfte, daß der Träger des Viellinienspektrums des Wasserstoffs das Molekül ist. Schießt man nämlich einen Kathodenstrahl durch reinen Wasserdampf von einigen Hundertstel Millimeter Druck und sorgt in bekannter Weise durch ständige Zuleitung und durch Abpumpen dafür, daß man im Beobachtungsgefäß stets reinen Wasserdampf hat, so erhält man von dem Wasserstoffspektrum nur die Balmerserie, hingegen keine Spur von den Viellinien, auch nicht, wenn die Balmerlinien sehr stark überexponiert auf der Platte herauskommen. Die Geschwindigkeit des Kathodenstrahles ist dabei unwesentlich; zwischen 0 und etwa 500 Volt erhält man stets, sobald erst die Anregungsgeschwindigkeit erreicht ist, das angegebene Resultat.

Die Untersuchung von Wood beschäftigt sich in der Hauptsache mit optischen Fragen; bei der Deutung seiner Beobachtungen kommt aber Wood zu der sehr weitreichenden Folgerung, daß zweiatomige Gase (untersucht wurden Stickstoff und insbesondere Wasserstoff) in der Entladung bei genügender Stromstärke sehr weitgehend dissoziiert sind, jedenfalls in viel höherem Grade als man dies bisher meines Wissens angenommen hatte. Ferner kommt Wood dazu, eine katalytische Wirkung der Glaswände des Entladungsgefäßes anzunehmen, welche die Rückbildung von Molekülen aus Atomen begünstigt. Diese

[1]) Wood, Phil. Mag. **44**, 538, 1922.



katalytische Eigenschaft besitzen nach seiner Annahme in hohem Maße ganz reine Glasoberflächen, die von keiner Sauerstoff- oder Wasserhaut bedeckt sind, und sie wird um so ausgeprägter, je tiefer die Temperatur der Oberfläche ist, wird aber schon durch Spuren von Sauerstoff oder Wasserdampf stark abgeschwächt, vermutlich durch eine Vergiftung des Katalysators. Ich kann dem hinzufügen, daß Salzsäuredampf ebenfalls ein (und zwar, wie es scheint, besonders stark wirkendes) Katalysatorgift ist, so daß es sich um eine recht allgemeine Erscheinung handeln dürfte.

Diese Befunde von Wood scheinen mir nun nicht nur für viele bisher unerklärliche Absonderlichkeiten der Entladungen in verdünnten Gasen eine Erklärungsmöglichkeit zu eröffnen, sondern für die Theorie der Gasentladungen überhaupt ein grundsätzlich neues Moment zu enthalten, soweit natürlich es sich um Entladungen in zweiatomigen Gasen handelt. Denn wenn derartig hohe Dissoziationsgrade gerade in den Entladungsröhren, wie sie ohne extreme Vorsichtsmaßregeln meist benutzt werden, vorhanden sein können, kann man nicht mehr mit den für den molekularen Zustand geltenden gaskinetischen Zahlenwerten, z. B. der mittleren freien Elektronenweglänge, des Weglängegradienten usw. rechnen und darf auch nicht mehr allein die Anregungsspannung und Ionisierungsspannung des Moleküls benutzen, wodurch sich viele Überlegungen zur Theorie der Gasentladungen quantitativ verschieben. Ebenso wichtig ist, daß nun auch die Rolle von Verunreinigungen in vielen Fällen in einem ganz neuen Licht erscheint und mancherlei sich zwanglos erklären läßt. Die Wirkungsweise kleiner Verunreinigungen war bisher eigentlich nur bei Edelgasen und stark elektropositiven Gasen und bei ausgeprägt elektronegativen Verunreinigungen erklärlich, und zwar — soweit nicht eine Beeinflussung des Kathodenfalles eine Rolle spielte — im Sinne eines Einflusses auf die Kinetik der langsamen Elektronen durch eine Störung der Elastizität der Zusammenstöße. Vom Standpunkt der katalytischen und Vergiftungstheorie Woods ist nun in vielen bisher unerklärlichen Fällen der Einfluß darin zu sehen, daß durch Vergiftung der Oberfläche des Entladungsgefäßes das Dissoziationsgleichgewicht verschoben wird.

Ein Beispiel, das auf diesem Weg seine Erklärung finden kann, ist etwa, daß der Potentialgradient in der positiven Säule in reinem Stickstoff und reinem Rohr größer ist als bei Zusatz von sehr geringen Mengen Sauerstoff [1]). Man sollte erwarten, daß Sauerstoff den

---

[1]) Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 350, 1919.

Gradienten erhöht, solange er nicht in solchen Mengen zugemischt wird, daß er die Hauptrolle spielt und sich der für Sauerstoff typische kleinere Gradient als in Stickstoff einstellen kann. Nach der Dissoziationstheorie hat man es unter reinsten Verhältnissen mit molekularem, unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen mit weitgehend dissoziiertem Stickstoff und in letzterem Falle deshalb mit größeren freien Elektronenweglängen zu tun. Ein zweites Beispiel bilden die bisher ganz rätselhaften sogenannten weiten roten Schichten im Wasserstoff, die Neubert sehr sorgfältig untersucht hat [1]). In der geschichteten positiven Säule der Wasserstoffentladung gibt es zwei Arten von Schichten, die „engen blauen“ und die „weiten roten“ Schichten, die sich in ihren Eigenschaften und Existenzbedingungen wesentlich voneinander unterscheiden. Die blauen Schichten treten auf in nicht besonders gereinigtem Wasserstoff und verdanken ihre Existenz, wie Neubert zeigen konnte, spurenweisen Verunreinigungen durch Sauerstoff. Im Spektrum treten die Viellinien stark zurück gegenüber den Balmerlinien. Die Schichtlänge folgt dem Goldsteinschen Gesetz, das Schichtpotential beträgt 12 Volt. Die roten Schichten hingegen erscheinen nur in reinstem Wasserstoff, und zwar am besten bei Kühlung der Rohrwände. Im Spektrum erscheinen nur die Viellinien oder treten doch stark hervor. Die Schichtlänge folgt einer verwickelteren Druckabhängigkeit, das Schichtpotential liegt je nach dem Druck zwischen den Werten von etwa 12 Volt bis zu etwa 30 Volt. Eine Deutung ergibt sich nun ganz zwanglos, wenn man die roten Schichten dem gewöhnlichen molekularen Wasserstoff, die blauen hingegen einem stark dissoziierten Wasserstoff zuschreibt. Man findet unter dieser Annahme bezüglich der Entstehungsbedingungen und der spektralen Eigenschaften eine so augenfällige Analogie zu den von Wood angegebenen Verhältnissen, daß man an der Richtigkeit kaum zweifeln kann. Es ist wahrscheinlich auch kein Zufall, daß die roten Schichten am besten in engen und kurzen Röhren erhalten werden, in denen hohe Stromdichte, Nähe der Elektroden und gegen das Volumen große Glasoberflächen gerade in dem von Wood angenommenen Sinne einer katalytischen Oberflächenerscheinung zusammen wirken. Bei der Unkenntnis des Mechanismus der Schichtenbildung möchte ich auf weitere Spekulationen verzichten und nur bemerken, daß die blauen Schichten sich als die einfachere Erscheinung darstellen (wofür auch die Druckabhängigkeit der Schichtlänge spricht!) und mir entsprechend ihrem Schichtpotential von

1) Neubert, Ann. d. Phys. **42**, 1454, 1913.

12 Volt = Anregungspotential des Wasserstoffatoms den von Grotrian[1]) untersuchten ultravioletten Quecksilberschichten analoge Gebilde zu sein scheinen, die sich in dem weitgehend dissoziierten, also bereits aus Atomen bestehenden Wasserstoff der positiven Säule ausbilden. Weitere Beispiele ließen sich entnehmen aus dem eigentümlichen Verhalten der Helligkeit der blauen und roten Stickstoffbanden[2]) in der positiven ungeschichteten Säule in Abhängigkeit von der Stromdichte und aus den sich vielfach widersprechenden photometrischen Messungen der einzelnen Forscher, die man bisher ebenfalls in höchst vager Weise auf eine rätselhafte Wirkung von Verunreinigungen geschoben hat; auch hier dürften die Dissoziation und die katalytischen Vergiftungserscheinungen eine Rolle spielen (vgl. Wood, S. 543).

Die vorstehenden Bemerkungen sind naturgemäß noch recht lückenhaft und unvollkommen, da noch kein ausreichendes Beobachtungsmaterial zur Verfügung steht. Ich hoffe aber doch, durch den Hinweis auf die bisher unterschätzte Rolle des Dissoziationszustandes des Gases in einer Entladung die Aufmerksamkeit auf eine neue fruchtbare Möglichkeit zum Verständnis der Gasentladungen gelenkt und für die Wasserstoffschichten eine annehmbare Erklärung gegeben zu haben.

Greifswald, im März 1923.

---

[1]) Grotrian, ZS. f. Phys. **5**, 148, 1921.

[2]) Vgl. etwa Gehlhoff, Graetz Handb. III, S. 883 oder Seeliger, Marx' Handb. III, S. 74.

L-Serie des Hafniums.

Von **August Žáček** in Prag.

(Eingegangen am 14. März 1923.)

Am Ende des vorigen Jahres haben die Herren Coster und Hevesy das Element mit der Ordnungszahl 72, dem sie den Namen „Hafnium“ gegeben haben, in einem norwegischen Zirkonmineral röntgenospektroskopisch entdeckt. Die Wellenlängen haben sie dabei relativ gemessen.

Da mir zu dieser Zeit im Lunder Physikalischen Institut ein großer Präzisionsspektrograph, der von Siegbahn[1]) konstruiert und beschrieben wurde, zur Verfügung stand, habe ich diese Messungen wiederholt, und zwar bei den stärksten Linien nach der absoluten Methode. Das Hafniumpräparat — ein Gemisch von Hafnium- und Zirkonoxyden — hat mir Herr Coster freundlichst zur Verfügung gestellt.

Die Anordnung und Methode war dieselbe, wie sie im Lunder Physikalischen Institut bei Wellenlängen-Präzisionsbestimmungen sonst verwendet wird, und die schon öfters in den Veröffentlichungen von Siegbahn und seinen Schülern beschrieben worden ist.

Die Spannung, berechnet aus der Spannung an der Primärseite des Transformators, betrug etwa 27 kV, die Stromstärke im Röntgenrohr etwa 20 mA; die Expositionsdauer betrug für einseitige Aufnahme etwa 30 Minuten, im ganzen daher eine Stunde.

Plattennummer	Linie	Methode	a	$\Delta\varphi$	A	φ	φ-Mittel	λ	$\sqrt{\nu/R}$
60	α_1	abs.	0,299	5,61′	59° 50′	14° 58′ 54,2″	14° 58′ 56,3″	1566,14	24,122
58	α_1	abs.	— 0,485	— 9,10′	60° 05′	14° 58′ 58,4″			
54	α_2	rel. zu α_1	—	—	—	—	15° 05′ 9″	1576,70	24,041
66	β_1	abs.	0,376	7,07′	52° 10′	13° 04′ 16,0″	13° 04′ 18,1″	1370,17	25,789
67	β_1	abs.	— 0,673	— 12,65′	52° 30′	13° 04′ 20,3″			
65	β_3	rel. zu β_1	—	—	—	—	12° 52′ 1″	1349,1	25,990
65	β_2	rel. zu $W-L\beta_1$	—	—	—	—	12° 37′ 14″	1323,6	26,239

[1]) ZS. f. Phys. 9, 68, 1922.

In der vorstehenden Tabelle, die das Ergebnis der Messungen enthält, bedeutet a den Abstand beider Spektrallinien, gemessen in Millimeter, $\Delta\varphi$ dieselbe Größe umgerechnet auf Winkelminuten, A den totalen Drehungswinkel der Kassette, φ den Glanzwinkel, λ die Wellenlänge in X-Einheiten, $\nu = \frac{1}{\lambda}$ die Frequenzzahl, R die Rydbergsche Konstante.

Die Messungen wurden in Fysiska Institutionen vid Universitet in Lund bei Herrn Prof. Siegbahn ausgeführt.

Prag, im Februar 1923.

Über Hysteresiserscheinungen in Glimmlichtröhren.

Wissenschaftliche Mitteilung der Studien-Gesellschaft für elektr. Beleuchtung.

Von **A. Rüttenauer** in Berlin.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1923.)

Die Charakteristik des negativen Glimmlichts der Osram-Glimmlampen besitzt eine Hysteresis, bei der der absteigende Ast der Hysteresisschleife sowohl unterhalb als auch oberhalb des aufsteigenden liegen kann. Die erste Art der Hysteresis sei als positiv, die zweite als negativ bezeichnet. In selteneren Fällen besitzen die Glimmlampen eine Charakteristik ohne Hysteresis. Die Spannungsunterschiede zwischen zu- und abnehmendem Strom betragen nur wenige Volt, durchschnittlich 0,5 bis 3.

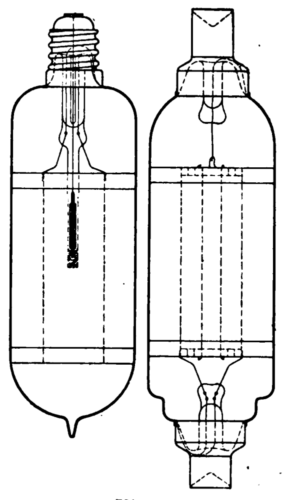


Fig. 1.

Zur genaueren Untersuchung der Hysteresiserscheinungen eignen sich besser Glimmlichtgleichrichter und Reduktoren (s. Fig. 1). Die Charakteristik solcher mit einem Neon-Heliumgemisch (75 Proz. Neon, 25 Proz. Helium) von 10 mm gefüllten Röhren wurde während einer längeren Brenndauer von 0 bis 4000 Stunden gemessen. Von der großen Anzahl der erfolgten Messungen seien in folgender Tabelle lediglich die Messungen eines Gleichrichters und eines Reduktors nach verschiedenen Brenndauerstunden angegeben.

In Kurve I und II sind die charakteristischen Kurven der beiden Glimmlichtröhren aufgenommen.

Wie aus Kurve I zu ersehen ist, fällt zuerst die Charakteristik, sodann steigt sie an. Der Verlauf der Charakteristik weiterer Gleichrichter verhält sich analog. Die Entladungsspannung bei der am tiefsten liegenden Charakteristik beträgt z. B. bei fünf untersuchten Gleichrichtern 160, 163, 159, 150, 157 Volt bei 200 mA Belastung. Die Höhe und die Richtung der Charakteristik ist ein Maß für die Menge und die Art von Verunreinigungen, die während des Herstellungsprozesses in der Röhre zurückgeblieben sind. Durch Variation dieses Prozesses, z. B. der Pumptemperatur, läßt sich nachweisen,

Brenn-dauer in Stunden	Stromstärke in mA	Gleichrichter Klemmenspannung in Volt		Reduktor Klemmenspannung	
		zunehm.	abnehm. Strom	zunehm.	abnehm. Strom
0	60	164	166	128	137
	80	165	168	130	139
	100	166	169	132	141
	120	167	170	135	144
	140	168	172	137	145
	160	168	173	140	146
	180	170	174	143	147
	200	175	175	148	148
10	60	156	158	131	138
	80	157	159	135	140
	100	158	160	139	142
	120	160	162	140	145
	140	161	164	142	148
	160	164	166	145	149
	180	165	167	148	151
	200	168	168	151	151
25	60	150	150	—	—
	80	150	151	—	—
	100	151	152	—	—
	120	152	153	—	—
	140	153	154	—	—
	160	154	155	—	—
	180	156	156	—	—
	200	158	158	—	—
50	60	153	153	150	152
	80	154	154	152	154
	100	156	155	153	156
	120	157	156	155	158
	140	158	157	158	160
	160	159	159	161	163
	180	161	161	165	166
	200	163	163	167	167
100	60	161	159	—	—
	80	163	161	—	—
	100	165	162	—	—
	120	167	165	—	—
	140	169	167	—	—
	160	170	169	—	—
	180	173	172	—	—
	200	176	176	—	—
200	60	—	—	160	162
	80	—	—	163	165
	100	—	—	166	168
	120	—	—	169	171
	140	—	—	175	177
	160	—	—	178	179
	180	—	—	180	181
	200	—	—	183	183

Brenndauer in Stunden	Stromstärke in mA	Gleichrichter Klemmenspannung in Volt		Reduktor Klemmenspannung	
		zunehm.	abnehm. Strom	zunehm.	abnehm. Strom
1000	60	170	168	168	170
	80	172	169	171	173
	100	173	171	178	179
	120	175	172	181	182
	140	177	174	184	185
	160	179	176	187	187
	180	182	180	190	190
	200	183	183	194	194
4000	60	178	174	—	—
	80	179	175	—	—
	100	183	177	—	—
	120	186	180	—	—
	140	189	182	—	—
	160	191	186	—	—
	180	194	190	—	—
	200	196	196	—	—

daß die Entladungsspannung von der Menge der in der Röhre befindlichen Verunreinigungen wesentlich abhängt. Bei einer bestimmten Menge hat die Entladungsspannung ein Minimum, das bei diesen Röhren bei 200 mA Belastung zwischen 150 und 160 Volt liegt. Röhren mit geringeren Verunreinigungen, als dem Minimum entspricht, zeigen während der Entladung infolge dauernder Gasabsorption ein Steigen der Klemmenspannung, während Röhren mit größeren Verunreinigungen zuerst ein Fallen bis zum Minimum, sodann ein Steigen zeigen.

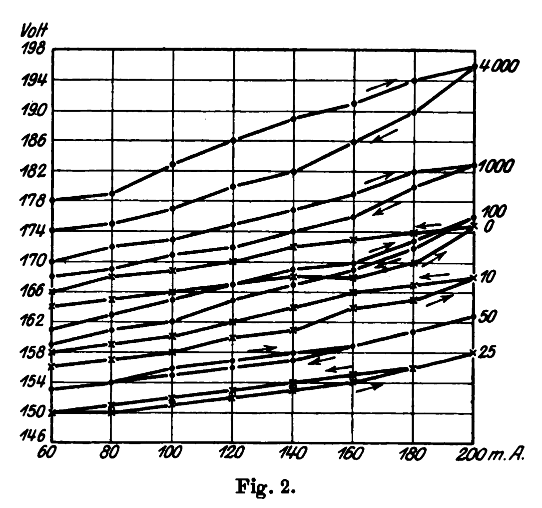


Fig. 2.

Dies letztere Verhalten trifft für den oben untersuchten Gleichrichter zu. Je höher die Charakteristik ansteigt, desto reiner werden die Edelgase. Spektrale Untersuchungen des Gases bestätigten dies ebenfalls.

Zu Kurve I ist weiterhin zu bemerken, daß die Charakteristik bis ungefähr zum Minimum der Entladungsspannung eine negative

und beim Anstieg eine positive Hysteresis besitzt, bei welcher die Hysteresisschleife um so breiter wird, je höher die Charakteristik ansteigt. Entsprechend dem bereits Gesagten ist hieraus zu schließen, daß Röhren mit größeren Verunreinigungen eine negative, Röhren mit geringeren Verunreinigungen eine positive Hysteresis besitzen. Welche Verunreinigungen nun gerade eine negative und welche eine positive Hysteresis hervorrufen, läßt sich hieraus noch nicht entscheiden. Darüber geben folgende Versuche eine Aufklärung. Es wurden Reduktoren mit demselben Neon-Heliumgemisch und 1 Proz. Wasserstoff gefüllt. Es entspricht bei diesen Röhren 1 Proz. Wasserstoff dem Minimum. Die Charakteristik eines solchen Reduktors von 0 bis 1000 Stunden ist in Kurve II aufgenommen. Entsprechend der Menge der zugesetzten Verunreinigung hat man ein Steigen der Charakteristik. Die Hysteresis ist dauernd negativ und die Breite der Hysteresisschleife wird infolge Wasserstoffabsorption während des Anstiegs geringer. Spuren von Wasserstoff lassen sich noch nach 1000 Stunden Brenndauer spektral nachweisen. Bei allen untersuchten Röhren, denen elektronegative Gase zugesetzt waren, wurde nur eine negative Hysteresis beobachtet. Wenn diese jedoch durch die Entladung vollkommen absorbiert sind, kehrt sich die Hysteresisschleife um. Es wird also in den obigen Fällen die negative Hysteresis durch elektronegative Gase hervorgerufen.

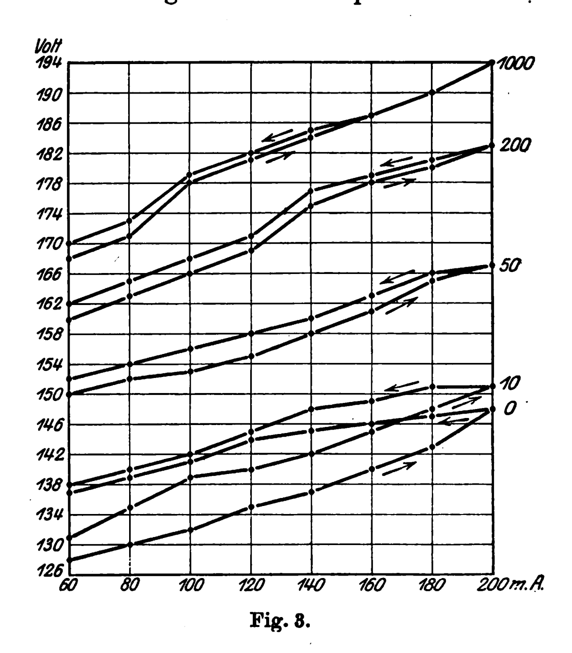


Fig. 8.

Die Hysteresiserscheinungen der Kurve I lassen sich nun eindeutig erklären. Bis zum Minimum der Entladungsspannung überwiegen die elektronegativen Verunreinigungen. Während des Anstiegs werden die Verunreinigungen immer geringer. Die hohe Lage und die Breite der positiven Hysteresis ist ein Zeichen von großer Reinheit des Gases.

Es geht also aus diesen Messungen hervor, daß die Menge und die Art der Verunreinigungen die wesentlichste Ursache der Hysteresis ist. Umgekehrt kann man natürlich aus der Lage der Charakteristik und dem Sinn der Hysteresis auf die Menge und die Art der Verunreinigung schließen, d. h. die Charakteristikaufnahme gibt eine einfache Methode der Gasuntersuchung.

Es sei an dieser Stelle noch auf analoge Erscheinungen in der positiven Säule hingewiesen. Fischer[1]) fand zuerst, daß die positive Säule sowohl eine Charakteristik mit positiver und negativer Hysteresis, als auch eine Charakteristik ohne Hysteresis besitzen kann. Eine Schichtenbildung der positiven Säule trat stets nur dann auf, wenn die Charakteristik eine negative Hysteresis hatte. Andererseits ist aus den Messungen von G. Gehlhoff[2]) und P. Neubert[3]) bekannt, daß Gase von größter Reinheit (Wasserstoff ausgenommen) keine Schichtenbildung zeigen, daß vielmehr das Auftreten von Schichtungen

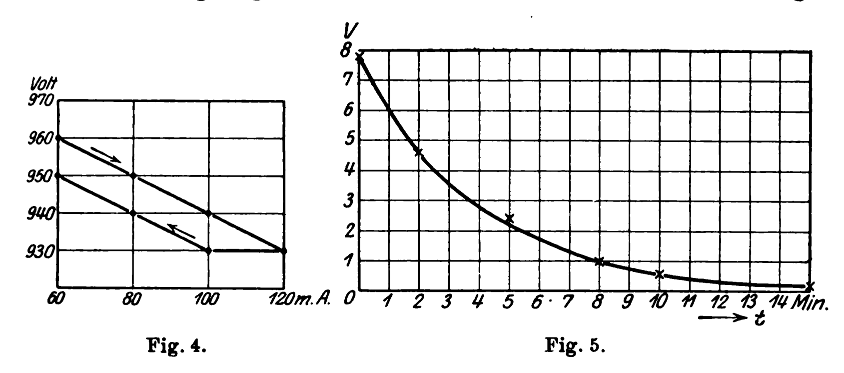


Fig. 4. Fig. 5.

an Verunreinigungen vorwiegend elektronegativer Natur gebunden ist. Da die negative Hysteresis nach Fischer nur bei Schichtenbildung vorhanden ist, so wird also auch in der positiven Säule die negative Hysteresis durch elektronegative Gase hervorgerufen.

Durch Charakteristikaufnahmen am nicht geschichteten Heliumlichtbogen konnten die Angaben von Fischer bestätigt werden. Das benutzte Helium besaß größte Reinheit; es wurde aus Monazitsand hergestellt, nach bekannten Verfahren sorgfältigst gereinigt und zuletzt durch eine Alkalizelle hindurchgeschickt. Die Charakteristik wurde nach 200 Stunden Brenndauer aufgenommen. Spektral konnten keinerlei Verunreinigungen nachgewiesen werden. Die Hysteresis ist,

[1]) Fischer, Phys. ZS. **14**, 703, 1913.
[2]) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 960, 1912.
[3]) P. Neubert, Phys. ZS. **15**, 430, 1914.

wie aus Kurve III zu ersehen ist, positiv mit breiter Hysteresisschleife. Es zeigt also auch in der positiven Säule die Charakteristik der reinen Edelgase eine positive Hysteresis. Die Hysteresiserscheinungen im negativen Glimmlicht und der positiven Säule scheinen demnach vollkommen analog zu sein.

Es wurde ferner bei einem Gleichrichter mit negativer Hysteresis, bei dem die Hysteresisspannung, also die Spannungsdifferenz zwischen zu- und abnehmendem Strom 8 Volt betrug, das Abklingen der Hysteresis nach verschiedenen Zeiten beobachtet. Die Abklingungskurve ist in Kurve IV angegeben. Wie sich leicht berechnen läßt, wird die Kurve durch die Funktion $V = V_0 e^{-bt}$ wiedergegeben. Hierbei ist V die Hysteresisspannung zur Zeit t, V_0 die Hysteresisspannung zur Zeit $t = 0$ und b eine Konstante, die Hysteresiszerfallskonstante. Wie aus Kurve IV zu sehen ist, besitzt die Hysteresis eine sehr langsame Zerfallsgeschwindigkeit und ebenso eine sehr langsame Bildungsgeschwindigkeit, wie aus weiteren Messungen hervorgegangen ist.

Im folgenden seien einige Möglichkeiten angegeben, wie man die Bildung der Hysteresis theoretisch erklären kann. Die Hysteresis kann durch zwei sich entgegenwirkende Erscheinungen hervorgerufen werden, einmal durch die Eigenschaft der elektronegativen Gase, Elektronen leicht aufzunehmen, sodann durch die an eine gewisse Trägheit gebundene Rekombination der Edelgasatome. Je nach dem Überwiegen des ersten oder des zweiten Einflusses wird man eine negative oder eine positive Hysteresis erhalten [1]).

Weiter ist zu erwähnen, daß der Grad der Gasverunreinigung auch durch Bildung von polarisierenden Schichten auf den Elektroden die Hysteresis hervorrufen kann. Solche polarisierenden Schichten besitzen eine ziemlich geringe Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit.

Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von R. Seeliger sollen hauptsächlich Temperatureffekte die Ursache für die Bildung der Hysteresis sein. Hierzu ist zu bemerken, daß Temperatureffekte nicht die primäre Ursache der Hysteresiserscheinung zu sein brauchen, daß vielmehr Temperatureffekte ebenfalls wieder durch die Menge und Art der Gasverunreinigung beeinflußt werden. Untersuchungen hierüber sollen später veröffentlicht werden.

Welche Erklärung man auch für die Bildung der Hysteresis annehmen mag, man wird letzten Endes immer wieder auf die Gasverunreinigung bzw. Gasreinheit als primäre Ursache zurückkommen.

---

[1]) Diese Erklärung verdanke ich einer mündlichen Äußerung von F. Skaupy.



Ob jedoch der Grad der Gasreinheit durch Beeinflussung des elektrischen Verhaltens des Gasinhalts oder durch die Bildung von polarisierenden Schichten oder Temperatureffekten oder noch anderen Effekten die Hysteresis hervorruft, kann aus der vorliegenden Arbeit nicht ohne weiteres entschieden werden. Möglicherweise rufen die Gasverunreinigungen auch mehrere der erwähnten Effekte hervor.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Dr. Skaupy mit Unterstützung von Herrn Dr. Ewest bei der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung ausgeführt.

Über einige merkwürdige Eigenschaften von Goldschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind.

Von **Friedrich Gross** in Berlin.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1923.)

1. Wenn man nach dem Verfahren von Leithäuser[1]) durch kathodische Zerstäubung Metallspiegel herstellt, so zeigen diese im allgemeinen ein homogenes Aussehen und erscheinen im Mikroskop im durchfallenden Lichte als gleichmäßig gefärbte Flächen ohne Struktur. In einigen Fällen konnte ich jedoch an Goldspiegeln, welche auf Glas oder Quarz niedergeschlagen waren, schon mit bloßem Auge Aufrauhungen bemerken. Bei der Betrachtung einer von solchen Schichten im Mikroskop bot sich ein überraschender Anblick: man sah auf gleichmäßigem grünen Goldgrunde zahlreiche verschieden große nahezu kugelförmige Gebilde. Bei vielen von diesen war die Oberfläche eingesprungen, und es hatten sich ganz bestimmte Figuren gebildet.

Eine Goldschicht, welche dieses Aussehen in besonderem Maße zeigte, habe ich im Mikroskop photographiert[2]). Die Figuren 1 bis 3 geben verschiedene Teile der Schicht in 28,2facher Vergrößerung, die Figuren 4 und 5 in 80facher Vergrößerung wieder. Auf den Abbildungen erkennt man eine große Menge Goldtröpfchen oder -bläschen von ellipsoidaler Gestalt; kleinere haben sich zu größeren vereinigt. Bei vielen ist die Oberfläche eingesprungen, und es hat sich eine immer wiederkehrende Form ausgebildet, die man wohl als „Rad“ bezeichnen kann. Die „Räder“ haben drei „Speichen“, der Rand ist gezackt. Mehrfach haben sich auch Konglomerate gebildet, z. B. in der Nähe der Schramme auf Fig. 1. Die Goldschicht war nirgends zerrissen; auch der Untergrund der „Räder“ erschien im durchfallenden Lichte grün und hatte keine Löcher[3]).

---

[1]) ZS. f. Instrkde. **28**, 113, 1908.

[2]) Die Photographien sind mit freundlicher Unterstützung des Herrn Dr. K. Gehlhoff im hiesigen Institut ausgeführt worden. Für die Hilfe möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. Gehlhoff meinen herzlichsten Dank aussprechen.

[3]) Auffällig ist auch das Auftreten von Interferenzstreifen bei manchen Goldgebilden (Fig. 4 und 5). Diese sind im Gegensatz zu den Ellipsoiden, welche die Erscheinung nicht zeigen, auch auf der Seite hell, welche der Beleuchtungs-



Fig. 1.

Fig. 3.

Fig. 2.

Fig. 5.

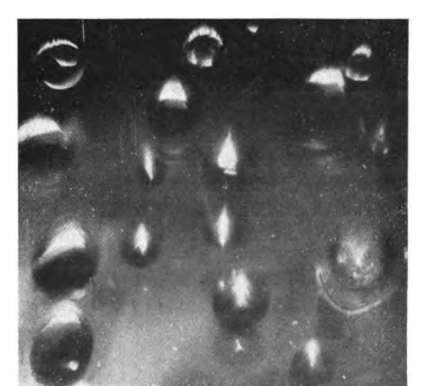


Fig. 4.

Alle Goldschichten, die dieses besondere Aussehen hatten, wurden bei etwa 10 Milliamp. Stromstärke in längeren Zeitintervallen (20 bis 40 Minuten) hergestellt, und es war an der äußeren Gefäßwandung mit der Hand merkliche Erwärmung zu spüren [1]). Jedoch können diese Umstände allein nicht maßgebend sein, da in anderen ähnlichen Fällen scheinbar vollkommen gleichmäßige Goldschichten erhalten wurden. Für die Ausbildung der Schichten scheint Quarz als Unterlage besonders geeignet zu sein; denn von sieben auf Glas hergestellten Goldschichten war nur an einer eine geringe Zahl jener tropfen- oder blasenförmigen Gebilde ohne einspringende Oberflächen zu beobachten, dagegen erhielt ich auf Quarz bei sieben Versuchen drei Schichten der oben beschriebenen Art.

Die Dicken der Goldschichten waren: auf Glas 43,2 $\mu\mu$, auf Quarz 63,3; 69,1 und die der oben beschriebenen 83,5 $\mu\mu$. Eine Schicht von 69,1 $\mu\mu$ Dicke auf Glas zeigte keine Spur einer Struktur.

Um eine ähnliche Erscheinung mag es sich bei P. H. Dike [2]) handeln, der auf einer Platinschicht dunkle Flecken bemerkt, die sich im Mikroskop als dünne Stellen erweisen „very small and surrounded with a peculiar radiate structure", und ferner bei den von Werner Planck [3]) untersuchten Kupferschichten, der sagt: „Auch mußte natürlich die zu bestäubende Glasfläche gründlich gereinigt und getrocknet sein, da sich sonst, besonders bei längerem Bestäuben, das Metall in kleinen Blasen vom Glase abhob".

An Kupfer- und Platinschichten habe ich niemals Anzeichen einer Struktur sehen können. Dagegen war auf einer etwa 150 $\mu\mu$ dicken Silberschicht ein rauher Fleck entstanden; wahrscheinlich war das Metall geschrumpft, eine Erscheinung, die von H. Schottky [4]) an dünnen Silberschichten bei Erwärmung beobachtet ist.

Beim Erstarren flüssiger Metalltropfen sind Verzerrungen wiederholt festgestellt worden.

Quincke [5]) findet, daß sich an der glatten Tropfenoberfläche von geschmolzenem Palladium beim Erstarren „stachelförmige Hervor-

---

quelle abgewandt ist, da sie wahrscheinlich hohl und dünnwandig sind und das Licht daher in beträchtlichem Maße hindurchgeht. Die Herstellungszeit der Schicht betrug eine Stunde in Abschnitten von 20, 10 und 30 Minuten. Hierauf ist wohl die Schichtung zurückzuführen, die in Fig. 1 und 2 rechts oben, in Fig. 3 auf der linken Seite an vielen Goldgebilden sichtbar ist.

[1]) Die Versuchsanordnung habe ich in einer früheren Arbeit beschrieben; vgl. ZS. f. Phys. **6**, 376, 1921.

[2]) P. H. Dike, Phys. Rev. **34**, 459, 1912.

[3]) W. Planck, Phys. ZS. **15**, 564, 1914.

[4]) H. Schottky, Nernst-Festschrift, S. 437. Halle 1912.

[5]) Quincke, Pogg. Ann. **135**, 629, 1868.

ragungen“ bilden, „wodurch derselbe ein eigentümliches Aussehen annimmt“.

Aus Versuchen von A. Gradenwitz[1]) ergibt sich, daß beim Erstarren der Tropfen im allgemeinen erhebliche Deformationen auftreten, die bei Körpern mit Erstarrungsdilatation die Kuppe auftreiben, bei solchen mit Erstarrungskontraktion dieselbe einziehen.

Für den vorliegenden Fall braucht man aber nicht einmal anzunehmen, daß das Gold in geschmolzenem Zustande vorhanden war. Nach G. Tamman[2]) und H. Schottky[3]) ist die Erscheinung, daß sich in metallischen Konglomeraten häufig Kristallite finden und mechanisch bearbeitete Metalle Rekristallisation zeigen, auf das Vorhandensein von Oberflächenkräften zurückzuführen, die schon bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes die Festigkeitskräfte überwiegen. Auch hier wird man den einzelnen Goldteilchen wohl mit Recht Oberflächenkräfte zuschreiben können. Ob man es nur mit freien Oberflächen zu tun hat, oder noch mit Gleitflächen, wie bei einem gezogenen Draht, ist nicht zu entscheiden.

Nach Beobachtungen von Credner[4]) bewirkt Erwärmung auf 400° in einem Golddraht Bildung von Kristalliten; bei 100° treten die ersten Änderungen im elektrischen Leitvermögen auf. Mit Temperaturen von dieser Größenordnung hat man es sicher bei der kathodischen Zerstäubung zu tun.

Die auf Quarz niedergeschlagenen Au-Schichten, selbst die dicksten, sahen im reflektierten Licht gelber, die auf Glas roter aus. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Glas eine oberflächliche Zersetzung durch die Entladung erlitt und die Zersetzungsprodukte mit dem Golde reagierten. Hierdurch wird möglicherweise auch eine Änderung der Oberflächenkräfte herbeigeführt werden, die eine Ausbildung der besonderen Art verhindert.

2. Die Goldschichten auf Quarz, welche jene merkwürdige Struktur hatten, zeigten ein besonderes lichtelektrisches Verhalten.

In einer früheren Arbeit[5]) habe ich die Andeutung eines selektiven Photoeffektes an Goldschichten feststellen können. Die Schichten wurden mit polarisiertem Licht ($\lambda = 253{,}6\,\mu\mu$) bestrahlt, indem einmal der elektrische Lichtvektor $\mathfrak{E}$ parallel der Einfallsebene gerichtet

---

[1]) A. Gradenwitz, Wied. Ann. 67, 467, 1899.

[2]) G. Tamman, Nernst-Festschrift, S. 428, Halle 1912, und Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 2. März 1912.

[3]) H. Schottky, a. a. O.

[4]) Erwähnt bei G. Tamman, a. a. O.

[5]) ZS. f. Phys. 6, 376, 1921.

war, also bei von 0° verschiedenen Einfallswinkeln eine Komponente senkrecht zur Plattenoberfläche hatte, das andere Mal, indem 𝔈 senkrecht zur Einfallsebene, also immer parallel zur Plattenoberfläche gerichtet war. Im zweiten Falle ergab sich Proportionalität zwischen absorbiertem Licht und lichtelektrischem Strom, im ersten Falle dagegen war ein stärkeres Ansteigen des lichtelektrischen Stromes mit wachsendem Einfallswinkel zu beobachten, als es der Lichtabsorption entsprach. Setzt man den Ausschlag α des Elektrometers beim Einfallswinkel 0° gleich 100, so erhält man die in der Tabelle angegebenen Zahlen ($\alpha \parallel$ und $\alpha \perp$) für den Photostrom bei den verschiedenen Einfallswinkeln 60, 70 und 80°. Die Intensität des absorbierten Lichtes ist entsprechend ausgedrückt in Prozenten der beim Einfallswinkel 0° absorbierten Lichtmenge.

Schichtdicke in 10^{-7} cm	Elektrischer Lichtvektor 𝔈 parallel der Einfallsebene $\alpha \parallel$				Elektrischer Lichtvektor 𝔈 senkrecht zur Einfallsebene $\alpha \perp$			
	0°	60°	70°	80°	0°	60°	70°	80°
37,5	100	172	178,5	157,6	100	80	59,3	42,4
40,3	100	189	195,5	169	100	74	55,1	34,7
40,3	100	169,5	171,9	152,2	100	81,3	63,9	40,5
*43,2	100	177	182	157	100	79	57,3	40
46,2	100	168,2	181,1	163,6	—	—	—	—
69,1	100	174	184	—	—	—	—	—
34,5	100	160	163,7	145,2	100	77,9	56,8	45,4
37,4	100	160	174	—	100	83	61,3	—
42,5	100	160,9	173,5	155,3	100	75,1	60,7	38,3
60,4	100	158,3	172,2	154,2	100	76	60,6	—
*63,3	100	186	199	176	100	73,5	56,1	37,3
*69,1	100	189	199,5	179,5	100	80,8	63,4	42
*83,5	100	177	185	160,6	100	74	60	39
84,9	100	159,5	166,5	157,5	100	75,5	63	38,5
absorbierte Lichtintens.	100	100,8	89,7	61,7	100	75,6	59,3	35,1

Die sechs ersten Schichten sind auf Glas, die acht letzten Schichten auf Quarz hergestellt. Die Stromstärke betrug bei allen etwa 10 Milliamp. Es wurden auch Schichten mit 5 und 7 Milliamp. gebildet, diese zeigten gegen die angegebenen keine Unterschiede.

Die mit einem Stern gekennzeichneten Schichten hatten jenes rauhe Aussehen. Die Schicht 43,2 $\mu\mu$ auf Glas zeigt gegen die übrigen Schichten auf Glas keine Abweichungen, die außerhalb der Versuchsfehler liegen. Dagegen ist bei den drei Schichten auf Quarz der selektive Effekt ($\alpha \parallel$) größer als für alle anderen Schichten auf Quarz und erreicht die Werte der Schichten auf Glas; während für die

Schichten auf Quarz sonst die Zahlen $\alpha \parallel$ kleiner als für die Schichten auf Glas sind. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Ausbildung der Schichten auf Glas immer in der besonderen Weise erfolgt, wenn auch eine Struktur nicht sichtbar ist[1]). Das Verhalten ist um so merkwürdiger, da man doch annehmen sollte, daß bei einer rauhen Oberfläche eine Definition der Richtung des elektrischen Vektors unmöglich wird und damit der selektive Photoeffekt verschwinden müßte.

Berlin, Physik. Institut d. Landw. Hochschule, Februar 1923.

---

[1]) Die Untersuchung der Struktur von Metallschichten, welche durch Zerstäubung oder Destillation hergestellt sind, mittels Röntgenstrahlen ist beabsichtigt.

Einiges Experimentelle zur autoelektronischen Entladung.

Von **J. E. Lilienfeld** in Leipzig.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1923.)

Herr Schottky hatte die Freundlichkeit, mir in die Korrektur seines in dem vorigen Bande dieser Zeitschrift abgedruckten Aufsatzes Einblick zu gewähren. Ich bin im Begriff, für eine Zeitlang zu verreisen und sehe mich deshalb veranlaßt, schon heute kurz einiges Experimentelle zu veröffentlichen, was sonst erst später und in ausführlicherer Form veröffentlicht worden wäre. Selbstverständlich werden ungeachtet der heutigen kurzen Notiz die ausführlicheren Veröffentlichungen tunlich bald erscheinen. Der Zweck der Notiz ist nur dieser, in der Zwischenzeit die Gedanken von solchen Betrachtungen abzulenken, welche — abgesehen von den bereits veröffentlichen Beobachtungen [1]) — mit dem mir zurzeit bekannten unveröffentlichten Tatsachenmaterial nicht ganz im Einklang sind. Dieser Weg einer experimentellen Aufklärung dürfte bei dem Umfange des zurzeit bekannten Beobachtungsmaterials der Erkenntnis förderlicher werden, als der andere mögliche Weg einer mehr abstrakten Diskussion der — mir persönlich nur zum Teil auf den Fall anwendbar erscheinenden — Gedankengänge des Herrn Schottky.

1. Es ist in der ersten Publikation über den Effekt und seither wiederholt von mir darauf hingewiesen worden, daß die Kathode sich nicht merklich erwärmt. Diese Beobachtung wurde auch in der Diskussion mit Herrn W. Wien am Naturforschertag 1922 gestreift. Seit dem Herbste 1922 ist die Kathodentemperatur Gegenstand eingehender Forschungen geworden in einer Reihe von Untersuchungen, die Herr Cunradi im Leipziger Physikalischen Institut ausgeführt hat. Das Nähere wird von Herrn Cunradi veröffentlicht werden. In großen Zügen handelt es sich hierbei um folgendes:

Es wird ein Platin-Wolfram-Thermoelement benutzt, dessen Wolframschenkel, wie aus Fig. 1 ersichtlich, ganz wenig (etwa 2 mm)

[1]) Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss. **72**, 31—47, 19. Juli 1920; Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **2**, 13—17, 1921; Phys. ZS. **23**, 506—511, 1922; Amer. Journal of Roentgenology **9**, Nr. 3, March 1922.



über die Lötstelle hinausragt und in einer Spitze endet. Die Drähte haben einen Durchmesser von 0,25 mm. Wird nun von der Wolframspitze aus die autoelektronische Entladung gegen eine wasser- bzw. eisgekühlte hohle Kupferanode mit Platin-Iridiumspiegel bewirkt — mehrere Milliampere bei etwa 30 Kilovolt —, so zeigt das Thermoelement nur geringe Temperaturänderungen an — Größenordnung 1⁰ der hundertteiligen Skale. Die bisherigen Versuche gestatten noch kein abschließendes Urteil, doch scheint die Temperaturänderung im Sinne der Abkühlung zu erfolgen. Außer der einfachen Anordnung nach Fig. 1 wurde noch eine ähnliche verfeinerte ausgeführt, bei welcher, wie in Fig. 2 angedeutet, zwei gleiche Thermoelemente im Vakuum gegeneinander geschaltet sind. Die Lötstellen der Thermoelemente liegen nahe aneinander und im gleichen Abstand von der Anode. Die eine der Lötstellen ist mit einer Spitze wie in Fig. 1 versehen, die

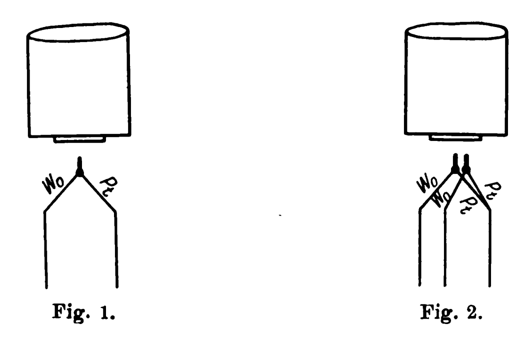


Fig. 1. Fig. 2.

andere ist sorgfältig abgerundet. Auf diese Weise wird ein von der Wärmestrahlung der Anode, besonders des Brennfleckes, herrührender Galvanometerausschlag wegkompensiert. Auch erlaubt diese Anordnung verschiedene Kontrollversuche zu ihrer Kritik durchzuführen. Zu dem letzten Zwecke, aber auch zum Vorentgasen, dient in beiden Anordnungen (Fig. 1 und 2) noch eine besondere, von den Thermoelementen isolierte Hilfspitze, deren Entfernung zum Platin-Iridiumspiegel beliebig verstellt werden kann.

Sollten die weiteren Messungsreihen den Abkühlungseffekt bestätigen, so würde die physikalische Deutung nahe genug liegen, wenn ich auch fürs erste auf sie noch nicht eingehen möchte. Unzweifelhaft wird man aber im Falle der Einführung solcher Annahmen über den autoelektronischen Effekt, welche eine Erwärmung der Übertrittsstellen der Elektronen aus dem Metall ins Vakuum einschließen — beispielsweise der Annahme einer bedeutenden Raumdichte von im Gefälle bewegten positiven Ionen vor diesen Stellen —, sich erst

mit dem Ergebnis vorstehender Versuche bzw. ihrer Weiterführung auseinanderzusetzen haben. Aber auch mit verschiedenen Feststellungen meiner früheren Publikation.

2. Eine zweite Beobachtungsreihe, auf die ich aufmerksam zu machen habe, betrifft die Charakteristik der Entladung bei verschiedenen Elektrodenabständen. Die Untersuchung der Charakteristik wurde im Leipziger Physikalischen Institut vor mehr als zwei Jahren in Angriff genommen. Sie wurde eine Zeitlang unterbrochen aus Gründen, welche keinesfalls von der Eigenart des Themas bedingt waren und wird jetzt in Leipzig fortgesetzt. Inzwischen hielt ich mich mehrere Monate ang in den Vereinigten Staaten auf und hatte da Gelegenheit, im Laboratorium der Bristol Company eine Reihe Messungen zu machen. Diese Messungen hatten rein vororientierenden Charakter und ihre Resultate weisen nicht die volle erreichbare Genauigkeit auf. Aus den eingangs erwähnten Gründen will ich aber hier zwei Kurven wiedergeben (Fig. 3), welche immerhin einen allgemeinen Begriff von der Sachlage zu fassen gestatten. Die Kurven wurden am 4. Januar 1922 aufgenommen. Die Stromquelle war eine Gleichstrom-Hochspannungs-Dynamomaschine, die nicht mehr als 3500 Volt zu erreichen gestattete. Demgemäß mußte eine äußerst feine, mit Leichtmetallen präparierte Spitze benutzt werden. Als Anode diente ein an einem Ende flach und auf Hochglanz geschliffener Wolframdraht. Gemessen wurde die Entfernung zwischen Spitze und ihrem Spiegelbild mit Hilfe eines Mikroskops, auch wurde die Entladung dauernd durch das Mikroskop beobachtet. An der Kathode und im Raume war keinerlei Licht zu sehen. Der Brennfleck stand ruhig und hatte die Gestalt einer kreisförmigen Scheibe von reichlich 1 mm Durchmesser. Die Abhängigkeit dieser Größe von der Belastung und vom Elektrodenabstand festzuhalten, ist für die Deutung der Versuche erwünscht, doch ist das noch nicht ausgeführt worden. Der Kathodenstiel war ins Vakuum beweglich durch eine Platinmembrane eingeführt. Eine Mikrometerschraube erlaubte es, den Elektrodenabstand einzustellen. Von

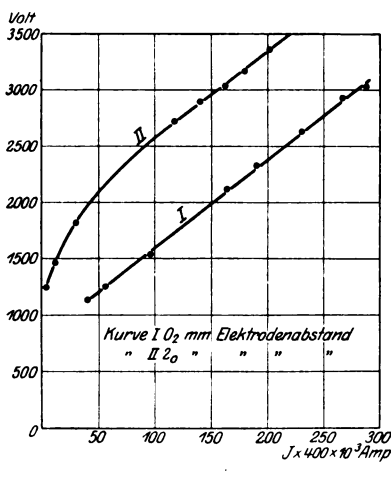


Fig. 3.

den beiden Kurven ist die eine bei einem Abstand von 2,0 mm, die andere bei einem solchen von 0,2 mm aufgenommen.

Durch Subtraktion der Ordinaten läßt sich — wenn auch die strenge Berechtigung eines solchen Verfahrens erst aus später mitzuteilendem Material zu begründen ist — abschätzen, welcher Bruchteil der Klemmenspannung zwischen der Anode und der Umgebung der Kathodenspitze abfällt und wie groß der Spannungsabfall an der Spitze selbst ist. So läßt sich aus dem Schaubild eine eigene Begründung des S. 506 meines Vortrages vor dem Naturforscherkongreß 1922 (Phys. ZS. **23**, 506—511, 1922) aus der Röntgenstrahlung der Kathode für Stromstärken derjenigen Größenordnungen, mit denen gearbeitet wurde, erschlossenen Satzes ablesen, „daß für ein gegebenes Material ein bestimmter, endlicher Potentialsprung in einem eine bestimmte kleine Größe nicht übersteigenden Abstand von der Kathode notwendig ist — im Gegensatz zu einer starken, auf eine unendlich kleine Nähe der Kathode beschränkten Kraft —, um die Freimachung der Elektronen einzuleiten“.

Fragt man sich ferner, was vernunftgemäß aus beiden Kurven über den Übergang von Strömen der gemessenen Größenordnungen — etwa 10^{-6} bis 10^{-8} Amp. — bei noch kleineren Abständen gefolgert werden kann, so erkennt man, daß eine Alternative sich eröffnet. Entweder es wird bei Verringerung des Abstandes etwas Neues hinzutreten (Wirkung von Staub, die in der Diskussion zum Vortrag S. 5, zweite Spalte, von mir erwähnten Umstände elektronischer Art und ähnliches), was den genannten „endlichen Potentialsprung“ vermindern wird. Oder aber der Sprung wird bestehen bleiben. Im letzten Falle wird mit Spannungen von wenig Volt selbst bei den kleinsten praktisch einstellbaren Abständen ein Stromübergang von der in Betracht kommenden Größenordnung nicht zu verwirklichen gehen. Auf letzten Standpunkt stellt sich beispielsweise Broxon [Phys. Rev. (2) **20**, 476—485, 1922] sogar für sehr viel geringere Stromstärken. Eine dritte Möglichkeit gibt es nicht. Somit erscheint obige Alternative zwingend. Sie ist interessant, denn sie enthält einen Hinweis auf die Unzweckmäßigkeit, die Stromübergänge bei kleinsten Abständen und den autoelektronischen Effekt dem Wesen nach restlos gleichzusetzen. Experimentell und technisch aber ist — ohne Rücksicht auf die Stellungnahme zur Alternative und ohne Rücksicht auf den Elektrodenabstand — zu beachten, daß nur die von mir verwirklichte Einführung des Hochvakuums und beste Elektrodenentgasung es ermöglichen, nennenswerte Stromübergänge mit Konstanz und ohne Zerstörung der Elektroden zu verwirklichen.

Eine andere bemerkenswerte Eigentümlichkeit der Kurven ist ihr annähernd paralleler Verlauf auf längerer Strecke. Leider waren meine Messungen durch die Spannung der Dynamos und die Empfindlichkeit der Instrumente auf einen ziemlich engen Bereich beschränkt. Aber auch innerhalb dessen ist es beachtenswert, daß bei Stromzunahme und Zunahme der Gesamtspannung der durch Ordinatensubtraktion aus dem Schaubild erschlossene Spannungsabfall von der Anode bis an die Umgebung der Kathodenspitze sich kaum ändert. Dieser Umstand wird von grundlegender Bedeutung für die physikalische Auffassung des Effektes werden. Die Potentialverteilung steht im Zusammenhange mit den auf die Elektroden ausgeübten Kräften, was gelegentlich der Veröffentlichung weiterer Versuche zu erörtern sein wird.

Einen Widerspruch der Kurvenform mit der älteren Beobachtung, demgemäß bei gröberen Spitzen und großen Stromstärken die Härte der Röntgenstrahlung nur wenig mit der Belastung zunimmt, braucht man nicht unbedingt zu konstruieren. Besonders nicht, solange Vergleiche über Beschaffenheit und Größe des bzw. der Brennflecke nicht vorliegen. Wie aus meinem Vortrage (insbesondere S. 508, linke Spalte oben) hervorgeht, ist eine grobe Spitze als eine Mehrzahl feinerer Unterspitzen aufzufassen. Das ist ein Unterschied. Und abgesehen davon steht es dahin, wie obige Kurven aussehen würden, falls man sie über 5 mA hinweg — also diejenige Stromstärke, von welcher an nur noch ein geringer Härteanstieg beobachtet wird — fortsetzen würde.

Leipzig, Phys. Inst. d. Univ., 4. März 1923.

Bemerkungen zu der vorstehenden Notiz von Herrn Lilienfeld.

Von **W. Schottky** in Rostock.

(Eingegangen am 16. März 1923.)

Die von Herrn Lilienfeld mitgeteilten Beobachtungen scheinen mir, so interessant sie sind, doch in bezug auf die Deutung des Effektes kein ausschlaggebend neues Material zu liefern.

Die Abkühlung der Elektronen aussendenden Kathode durch Elektronenaustritt, das Analogon zu dem von Herrn Wehnelt beobachteten Abkühlungseffekt beim thermischen Elektronenaustritt, liegt in dem Sinne der von mir vertretenen Auffassung der Verwandtschaft der beiden Phänomene, gibt jedoch noch keinen Aufschluß darüber, ob die Mitwirkung von für die Raumladung in Frage kommenden positiven Ionen — es handelt sich da immer um außerordentlich geringe Mengen — von der Betrachtung auszuschließen ist.

Die von Herrn Lilienfeld mitgeteilten Stromspannungskurven, die beide, unabhängig vom verwendeten Abstand, unterhalb etwa 1200 Volt aussetzen, unterstützen den von Herrn Lilienfeld aus seiner früheren Arbeit zitierten Satz, der für mich die — mit allem Vorbehalt ausgesprochene — Annahme eines durch positive Ionen mitbedingten „Kathodenfalles" nahelegte; die weiteren von Herrn Lilienfeld diskutierten Eigenschaften der Kurven geben zu denken, aber scheinen mir doch nicht eindeutig genug, um zu irgendwelchen ganz neuartigen Vermutungen zu verleiten [1]).

Daß bei der gestellten Alternative von „endlichem Potentialsprung in einem kleinen Abstand" und „Staub" oder „Ineinandergreifen der Elektronenwolken" die dritte, theoretisch nächstliegende Möglichkeit: Einsetzen der reinen Entladung bei bestimmten Potentialgradienten an der Oberfläche, überhaupt nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht, scheint jedenfalls auch nach den neuen Mitteilungen Herrn Lilienfelds nicht erwiesen.

---

[1]) Es sei bei dieser Gelegenheit noch bemerkt, daß bei entsprechenden von Herrn Dr. Berg in der M-Abteilung des Wernerwerks von Siemens und Halske aufgenommenen Kurven weder eine Abnahme noch ein Parallelgehen der Kurven bei verschiedenen Abständen festzustellen war. Vielleicht sind also auch die Bedingungen, unter denen die von Herrn Lilienfeld erwähnten Kurven aufgenommen wurden, noch nicht die idealsten gewesen. Es scheint, als ob hier doch noch viel experimentelle Arbeit zu tun übrig wäre.

Thermoelement für Strahlungsmessungen.

Von **Rudolf Hase** in Hannover.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. Februar 1923.)

Es sind eine ganze Anzahl von Metallegierungen bekannt, die vermöge ihrer verhältnismäßig großen Thermokraft sich ausgezeichnet zum Bau von Thermoelementen eignen, während andererseits ihre Sprödigkeit und Zerbrechlichkeit es nicht gestatten, sie in Drahtform zu bringen. Damit ist die Verwendung solcher Legierungen in der üblichen Form des Thermokreuzes sehr erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht. Gelegentlich der Konstruktion eines für technische Temperaturmessung bestimmten Gesamtstrahlungspyrometers wurde eine Anordnung des Thermoelementes gefunden, die auch die Benutzung kurzer, brüchiger Stäbchen für die eine Komponente der Lötstelle ohne weiteres gestattet. Die Figur stellt das ganze Instrument dar, welches

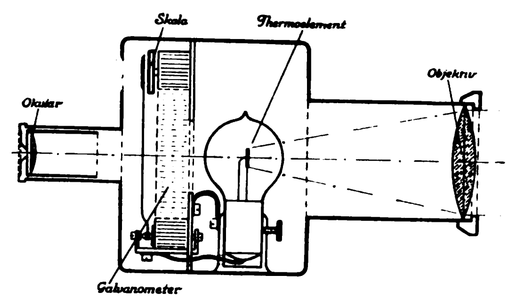


Fig. 1.

in seinem Innern das von einer hochgradig evakuierten, dünnwandigen Glasbirne umschlossene Thermoelement trägt. Die Metallegierung hat die Gestalt eines in Richtung der einfallenden Strahlung liegenden Stäbchens von nur wenigen Millimeter Länge, welches an seiner dem Strahler zugewandten Seite das geschwärzte Auffangplättchen trägt, während es mit seinem anderen Ende an der einen Elektrode befestigt ist. Der Rand des Plättchens steht einerseits durch einen Haardraht mit der anderen Elektrode in Verbindung. Letztere besteht aus Platin oder einem geeigneten Ersatzstoff. Während also das Plättchen und somit die „aktive" Lötstelle der Strahlung voll ausgesetzt ist, liegt die kalte Lötstelle — der Befestigungspunkt des Stäbchens auf der Elektrode — im Strahlungsschatten. Zwecks guter Wärmeableitung ist

diese Stromzuführung besonders massiv zu wählen, während sich andererseits durch möglichst geringe Masse des der Erwärmung unterlegenen Teiles die thermische Trägheit leicht auf wenige Sekunden bringen läßt. Im vorliegenden Fall beträgt die Thermokraft 300 Mikrovolt/Grad, und bei direkter Bestrahlung, also ohne Verwendung irgendwelcher Optik ergab eine Hefnerkerze in 1 m Abstand 30 Mikrovolt bei einer Auffangfläche von 8 qmm und einem Widerstand des Thermoelementes von 7 Ohm. Ohne Vakuum ist die Empfindlichkeit etwa $^1/_6$ des angegebenen Wertes.

Dem Verwendungszweck als technischer Temperaturstrahlungsmesser entsprechend ist bei dem im Schnitt dargestellten Instrument die Anordnung so getroffen, daß das Thermoelement im Brennpunkt eines einfachen Keplerschen Fernrohres liegt, während gleichzeitig das Gehäuse ein Galvanometersystem enthält, dessen ringförmiger Magnet die optische Achse umschließt. Die über dem Okular sichtbare Skale ist direkt auf schwarze Temperatur geeicht. Bei Verwendung von Glasoptik ist die untere Meßgrenze des dargestellten Pyrometers etwa 500 Grad C.

Gesamtstrahlung des Eisens bei hohen Temperaturen.

Von **Rudolf Hase** in Hannover.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. Februar 1923.)

Zwecks Vergleichung der Gesamtstrahlung des Eisens mit derjenigen des schwarzen Körpers wurde ein V-förmig gefalteter Blechstreifen von 0,5 mm Stärke und 30×10 cm Fläche auf elektrischem Wege bei Temperaturen von 750 bis 1200° C geheizt. Die Temperaturmessung des Streifens erfolgte durch ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement, dessen Lötstelle in der Falte der Blechrinne lag, während die Gesamtemission ihrer Außenseite durch ein Strahlungsthermoelement unter Zwischenschaltung von Blenden ohne Verwendung jeder sammelnden Optik beobachtet wurde. Das Thermoelement seinerseits

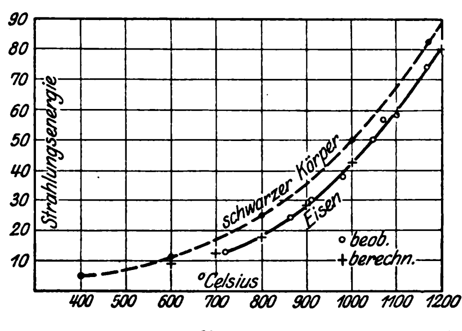


Fig. 1.

war unabhängig hiervon vor dem schwarzen Körper geeicht. Die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Werte der Strahlungsenergie sind in obenstehender Figur wiedergegeben, und zwar gilt die punktierte Kurve für den schwarzen Körper, während die schwarzen Kreise die am Eisen gemessenen Energiewerte darstellen. Bei Vermeidung jeder Zugluft war die Glühfarbe des Blechstreifens in der ganzen Breite und über den größten Teil seiner Länge außerordentlich gleichmäßig. Die oberhalb 900° einsetzende Oxydbildung wurde vor jeder Messung durch mechanisches Abschaben der Oxydhaut beseitigt, worauf die Eisenfläche einige Sekunden lang rein blieb. Dank der geringen Trägheit des zur Verwendung kommenden Strahlungsthermoelementes und des Galvanometers waren diese verhältnismäßig kurzen Zeiten zur Durchführung der Messung ausreichend. Wie die Kurven zeigen, nähert sich die Gesamtstrahlung des Eisens bei höheren Temperaturen immer mehr derjenigen des schwarzen Körpers.

Nach Beobachtungen von Hagen und Rubens[1]) und den theoretischen Arbeiten Plancks[2]) besteht zwischen dem Reflexionsvermögen R eines Metalles und dessen spezifischem Widerstande eine Beziehung, nach welcher sich die Gesamtemission eines beliebigen Metalles durch die Gleichung darstellen läßt:

$$S = \frac{100 - R}{100} = \frac{0{,}365}{\sqrt{\lambda}} \cdot \sqrt{w}.$$

Hierin bedeutet w den spezifischen Widerstand des betreffenden Metalles, der seinerseits wieder eine Funktion von T ist. Obwohl die Hagen-Rubenssche Beziehung streng nur für lange Wellen gilt, wurde ihre Gültigkeit wenigstens für Platin auch für höhere Temperaturen nachgewiesen. Um die am Eisen gemessenen Werte mit obiger Beziehung vergleichen zu können, war durch eine besondere Untersuchung die Temperaturabhängigkeit des Eisenwiderstandes innerhalb des in Frage kommenden Meßbereiches bestimmt worden. Die hierdurch berechneten Relativwerte der Gesamtstrahlung des Eisenblechs sind in der Figur durch Kreuze bezeichnet, und wie man sieht, ist die Übereinstimmung des Verlaufs der beobachteten Kurven mit der Hagen-Rubensschen Beziehung für technische Temperaturmeßzwecke befriedigend. Die Untersuchung wird für andere Meßstellen fortgesetzt und besonders auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes ausgedehnt.

---

[1]) Hagen und Rubens, Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903. Drude, Physik des Äthers, S. 574, 1894; Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 142, 1903.

[2]) Planck, Berl. Ber. 1903, S. 278. Cohn, Das elektromagnetische Feld, S. 444, 1900. Lummer und Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, 215, 1899. Aschkinass, Ann. d. Phys. **17**, 960, 1905. Foote, Bull. Bur. Stand. **11**, 612, 1914.

Echte optische Resonanz bei Röntgenstrahlen.

Von **Gustav Mie** in Halle.

(Eingegangen am 26. März 1923.)

Seit den berühmten Arbeiten von Wood hat man sich daran gewöhnt, mit den Worten „optische Resonanz“ einen Vorgang zu bezeichnen, den man besser „Fluoreszenz“ nennen sollte. Das charakteristische Merkmal der echten Resonanz, wie wir sie sowohl bei mechanischen, wie bei elektrischen Schwingungen kennen, ist, daß zwischen auftreffender Welle und Resonatorschwingung eine gesetzmäßige Phasendifferenz besteht. Welle und Resonatorschwingung sind kohärent. Bei der Fluoreszenz dagegen sind die auftreffende und die emittierte Welle inkohärent. An Röntgenstrahlen sind zahlreiche Untersuchungen über die Fluoreszenzerscheinungen gemacht worden, aber, soweit mir bekannt, noch keine über Resonanz der Atome auf sie. Trotzdem ist die Existenz echter Resonanzerscheinungen auch für Röntgenstrahlen theoretisch sicher vorherzusagen. Ich habe einige Versuche angestellt, über die ich hier vorläufig berichten will, um diese Resonanzerscheinungen festzustellen.

Wenn die Atome eines Kristalles auf bestimmte Wellen resonieren, so müssen sie sie selektiv reflektieren, weil sie kohärent schwingen. Fluoreszenzstrahlung dagegen wird nicht regelmäßig reflektiert. Auf diese Weise läßt sich Resonanz und Fluoreszenz experimentell unterscheiden. Ich ließ deswegen Röntgenstrahlen von einem rotierenden Kristall reflektieren und das Spektrum auf einem zylindrisch gebogenen Film aufnehmen. Bisher habe ich Stellen selektiver Reflexion an Zinkblende, Bleiglanz, Wismut beobachtet. Die Stellen der selektiv reflektierten Strahlung unterscheiden sich von denen der Fluoreszenzstrahlung auffällig dadurch, daß sie keine scharfen Linien, sondern breitere Streifen bilden. Bleiglanz zeigt beispielsweise drei Streifen bei ungefähr 1,17 Å, 0,98 Å, 0,84 Å entsprechend den stärksten Linien der L-Serie des Bleies. Der mittlere Streifen, welcher die Doppellinie L_β, L_γ vertritt, ist so breit, daß seine kurzwellige Grenze von der Bromabsorptionskante (ungefähr 0,92 Å) nur um 0,03 Å entfernt ist, ähnlich weit reicht er nach der langwelligen Seite. Er ist also beiderseits um ungefähr 3 Proz. der mittleren Schwingungszahl verbreitert. Am Wismut beobachtete ich ebenfalls drei seinem L-Spektrum entsprechende Streifen, welche gegen die des Bleies um 0,03 Å nach der kurzwelligen Seite verschoben sind. Zwischen dem mittleren Streifen in der Gegend 0,95 Å und der Bromabsorptionskante war kein

Zwischenraum zu sehen, statt dessen trat an der Kante eine kräftige ziemlich scharfe Linie auf. Es scheint also, als ob der mittlere Streifen ein klein wenig in das Gebiet der starken Absorption des Broms übergreift. Bei Reflexion an Zinkblende habe ich zwei Streifen beobachtet an den Stellen von K_α und K_β. Besonders deutlich ist die selektive Reflexion an der Stelle K_β daran zu erkennen, daß die im Spektrum der Röntgenstrahlen vorhandene Wolframlinie $L_{\varphi'}$ (nach Siegbahn $L_{\beta 4}$) von 1,2987 Å, die sonst recht schwach ist, infolge der starken selektiven Reflexion — Zn-K_β hat 1,294 Å — nahezu ebenso kräftig hervortritt, wie die viel intensivere Wolframlinie L_β (nach Siegbahn $L_{\beta 1}$) von 1,279 Å, welche schon außerhalb des Gebietes der selektiven Reflexion zu liegen scheint. Offenbar sind die Stellen selektiver Reflexion, die den K-Linien des Zinks entsprechen, nicht so sehr verbreitert, wie die der beiden beobachteten L-Spektren aber auch sie bilden keine scharfen Linien.

Aus den angeführten Tatsachen scheint mir hervorzugehen, daß die beobachteten Streifen tatsächlich durch selektive Reflexion der schon in dem auffallenden Röntgenlicht vorhandenen Strahlen beruhen, ferner daß die Verbreiterung nicht durch mangelhafte Interferenz einer monochromatischen Strahlenart, sondern durch Reflexion eines breiteren Bereiches von Wellen, entsprechend einer nicht ganz scharfen Resonanz, zu erklären ist. Ich bin augenblicklich beschäftigt, meine Apparatur zu vervollkommnen und hoffe bald genaueres über den beobachteten Effekt mitteilen zu können.

Halle a. d. S., Physikalisches Institut, 24. März 1923.



Nachtrag zu meiner Arbeit: „Bemerkungen zur Quantelung nicht bedingt periodischer Systeme[1])“.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Eingegangen am 18. März 1923.)

Die bis vor kurzem allein übliche Bezeichnung „mechanisch“ für die innere Bewegung eines Atomsystems in seinen stationären Zuständen hat mancherlei Unklarheiten zur Folge gehabt, namentlich, wenn gelegentlich damit die Absicht verbunden war, sie nur für solche Systeme in Anspruch zu nehmen, bei denen man in erster Näherung mit der Berücksichtigung Coulombscher Kräfte allein das Auslangen zu finden hoffte. Es ist daher sehr begrüßenswert, daß Bohr in seiner letzten Arbeit[2]) diese Bezeichnung konsequent vermeidet und z. B. das Ehrenfestsche „Prinzip von der mechanischen Transformierbarkeit der stationären Zustände“ wieder unter seiner allgemeineren Bezeichnung „Adiabatenprinzip“ erscheinen läßt.

Da den in der Überschrift genannten „Bemerkungen“ noch die ältere unklare Terminologie zugrunde liegt, ist es erforderlich, ihre Ergebnisse mit Hilfe der neuen zu formulieren, weil ihre Tragweite sonst leicht geringer eingeschätzt werden kann[3]), als es der Allgemeinheit ihrer Voraussetzungen entspricht.

Als wesentlichste Grundpfeiler der Quantentheorie, die für die Festlegung der stationären Zustände nicht bedingt periodischer Systeme in Frage kommen, ist, gleich wie in der genannten Arbeit von Bohr sowie einer neueren von Kramers[4]), ausschließlich das Adiabatenprinzip und das Korrespondenzprinzip angesehen worden. Prüft man die Voraussetzungen der „Bemerkungen“ näher, so sieht man, daß von einer Klassifikation aller möglichen Arten von Bahnkurven mit Rücksicht auf ihre Stetigkeits- und Periodizitätseigenschaften ausgegangen worden ist, auf welche dann für Atomsysteme jene beiden Prinzipe angewendet werden. Die wirklichen Bahnkurven eines Atomsystems mit mehr als einem Elektron sind uns unbekannt, man muß daher trachten, auf Grund jener Prinzipe nähere Aussagen über sie zu gewinnen. Ob sie durch irgendwelche „Quantenbedingungen“ aus der Gesamtheit der Lösungen beliebiger totaler Differential-

[1]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **11**, 294, 1922.
[2]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923.
[3]) Vgl. die Anmerkung bei der Korrektur bei Bohr, l. c., S. 134.
[4]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 312, 1923, insbesondere § 5.



gleichungen zweiter Ordnung für die Bewegung[1]) herausgehoben werden können, oder allgemeinerer Differentialgleichungen, bleibt im Grunde ungewiß. Postuliert man aber, daß ersteres mit genügender Annäherung möglich sein soll, wobei man trotzdem in der Lage ist, sehr vielerlei elektrodynamische Ansätze neben oder in Abänderung Coulombscher Wechselwirkungskräfte für das Atomsystem zu berücksichtigen, so entsteht die Frage, inwieweit die Konsequenzen dieser Vorstellung annehmbar sind oder nicht. Die Berechtigung dieser Problemstellung ergibt sich aus dem Umstande, daß ein Beweis für die Unzulänglichkeit beliebiger Differentialgleichungen zweiter Ordnung nicht erbracht ist und auch schwerlich auf einem anderen Wege als dem in den „Bemerkungen" begonnenen zu erbringen sein würde[2]).

Die Prüfung der durch die erwähnte Klassifikation von Bahnkurvenmannigfaltigkeiten erhaltenen Fälle, welche beliebigen Differentialgleichungen zweiter Ordnung entsprechen, ergab nun, daß die stationären Zustände unter den allgemeinen Lösungen nicht enthalten sein können (wegen der mangelnden Periodizitätseigenschaften). Wählt man mehrfach-periodische Partikularlösungen[3]), so kann deren adiabatische Invarianz (aus Stetigkeitsgründen) nicht bezüglich ganz beliebiger äußerer Parameter gefordert werden, was mit anderen Worten auch besagt: Für beliebige äußere Kräfte sind diese Bahnen im gewöhnlichen („mechanischen") Sinne nicht stabil[4]). Hingegen gibt es eine ganz bestimmte Gruppe von Parametern (äußeren Kräften), für welche die adiabatische Invarianz [die (übrigens weniger er-

---

[1]) Solche Differentialgleichungen können stets auf die kanonische Form gebracht werden.

[2]) Von dieser Aussage vollständig verschieden ist naturgemäß das Versagen spezieller Ansätze, wie z. B. rein Coulombscher Wechselwirkungen, oder die Ungültigkeit des Biot-Savartschen Gesetzes, die für Atomsysteme in letzter Zeit sehr wahrscheinlich geworden sind. Hingegen kann es sehr wohl sein und ist auch durch die Bohrschen Betrachtungen, l. c., nicht ausgeschlossen (wenn der Verfasser recht verstanden hat), daß allgemeinere als die bisher verwendeten klassischen Ansätze in Differentialgleichungen zweiter Ordnung ihren Ausdruck finden können. Man könnte sogar daran denken, derartige Ansätze formal z. B. so zu wählen, daß die wirklichen („unmechanischen") Bahnkurven in Strenge bedingt periodisch werden, doch sind derartige Betrachtungen durch das Thema der „Bemerkungen" von selbst ausgeschlossen gewesen.

In Bohrs Überlegungen spielt die Berufung auf „unabgeschlossene Systeme" eine nicht unerhebliche Rolle. Es sei gestattet hier darauf hinzuweisen, daß nach der Auffassung des Verfassers (l. c., S. 302) es stets möglich sein muß, solche Systeme in ein größeres (quasi) abgeschlossenes System einzubeziehen und dadurch den diesbezüglichen Methoden wenigstens teilweise zugänglich zu machen.

[3]) Man vergleiche Bohrs „Prinzip der Existenz und Permanenz der Quantenzahlen", l. c., S. 135.

[4]) Vgl. Bohr, l. c., S. 135 oben.

fordernde) Stabilität] dennoch statthat. Es ist besonders zu betonen, daß diese Feststellungen auch für beliebige „unmechanische" Bahnen gelten, sofern diese nur immer Differentialgleichungen zweiter Ordnung genügen.

Wenn den in den „Bemerkungen" enthaltenen Ergebnissen die oben gekennzeichnete allgemeine Bedeutung zukommt, kann dies von den dort angeführten Beispielen natürlich weder behauptet noch erwartet werden. Diese Beispiele sind im wahren Sinne des Wortes „mechanisch", aber es ist doch interessant und bedeutungsvoll, daß sie, wie z. B. das Dreikörperproblem, bereits alle wesentlichen Züge aufweisen, welche von den „unmechanischen" Bahnen auf Grund des Erfahrungsmaterials erwartet werden müssen [1]).

Wien, 15. März 1923. Universität, II. Phys. Institut.

---

[1]) Vgl. l. c., S. 299, Anm. 1. — Bei dieser Gelegenheit möge es noch gestattet sein, darauf hinzuweisen, daß die in den „Bemerkungen" besprochenen Methoden von Epstein, Born und Pauli in etwas anderem Sinne verwendet wurden, als sie bei diesen Autoren auftreten. Während namentlich das Born-Paulische Verfahren als Approximationsmethode zur Behandlung gestörter „mechanischer" Systeme aufgestellt war, ist seine Anwendbarkeit, l. c., auf die exakte Darstellung von Quantenlösungen beliebiger Differentialgleichungen zweiter Ordnung behandelt worden.

Anmerkung bei der Korrektur. In einer jüngst erschienenen Untersuchung schreiben M. Born und W. Heisenberg (ZS. f. Phys. **14**, 44, 1923, vgl. S. 52) dem Verfasser die Meinung zu, daß bei nicht bedingt periodischen Systemen „die Anzahl der Quantenzahlen kleiner als die Anzahl der Freiheitsgrade sei". Dies ist indessen nicht zutreffend. Bei Anwendung des Korrespondenzprinzipes allein kann zunächst nur auf die Zahl der „Quantenfreiheitsgrade" geschlossen werden, d. h. auf die Anzahl der variablen Quantenzahlen und nicht auf Quantenzahlen, die nach anderen quantentheoretischen Gesichtspunkten dauernd Null- oder andere konstante Werte besitzen müssen (und im Spektrum daher zu keinen Termvielfachheiten Anlaß geben). Der von den genannten Autoren hervorgehobene Widerspruch besteht also nicht, vielmehr erbringt ihre Untersuchung für eine ziemlich allgemeine Klasse von Bahnkurven geradezu den Beweis dafür, daß die Anzahl der Quantenfreiheitsgrade im allgemeinen kleiner ist als die der „mechanischen" Freiheitsgrade, was allein vom Verfasser gefolgert worden ist.

Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn L. Schiller[1]).

Von **J. Wallot** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 16. März 1923.)

Herr Schiller nötigt mich, auf seine vor einiger Zeit veröffentlichten Dimensionsbetrachtungen[2]) etwas ausführlicher einzugehen.

Ich habe beanstandet[3]), daß er in dieser Arbeit seine dimensionslosen Größen überall ohne weiteres gleich Konstanten setzt. Zur Begründung dieser Schlußweise erklärt er nunmehr, er habe dabei natürlich stillschweigend die übliche Voraussetzung gemacht, „daß außer den betrachteten, zu einer Dimensionslosen vereinigten Größen keine weiteren Größen in Betracht kommen dürfen“.

Daß Herr Schiller bei seinen Dimensionsbetrachtungen sich des Unterschiedes zwischen dimensionslosen und konstanten Größen nicht ganz bewußt gewesen ist, scheint mir vor allem aus einer Bemerkung hervorzugehen, die er am Anfang der genannten Arbeit macht: Dort wirft er den größeren Lehr- und Handbüchern vor, daß sie allzu breit „über empirisch aufgestellte Beziehungen zwischen Materialkonstanten“ berichten, „die einer Dimensionsvergleichung nicht standhalten“. Jede empirische Beziehung kann aber durch geeignete Dimensionierung der in ihr vorkommenden empirischen Konstanten in den Dimensionen homogen gemacht werden; die Kritik des Herrn Schiller ist also nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß er zur Zeit ihrer Veröffentlichung der Ansicht war, daß nur solche Beziehungen „einer Dimensionsvergleichung standhalten“, deren Konstanten dimensionslos sind.

Herr Schiller scheint außerdem zu übersehen, daß er mit seiner jetzt gegebenen Erklärung einem Teil seiner Dimensionsbetrachtungen den Boden entzieht. Denn woher weiß er z. B. bei seiner Ableitung der Regel von Dulong und Petit, daß für die spezifische Wärme eines Stoffes[4]) nur dessen Atomgewicht in Betracht kommt, sonst aber keine einzige andere der vielen denkbaren physikalischen

[1]) L. Schiller, ZS. f. Phys. **13**, 61, 1923.

[2]) Derselbe, ebenda **5**, 159—162, 1921.

[3]) J. Wallot, ebenda **10**, 329—348, 1922.

[4]) Die Tatsache, daß die Regel von Dulong und Petit (auch im Bereich der Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes) nur für feste Elemente gilt, erwähnt Herr Schiller nicht.



Größen? Steckt hier nicht der wesentlichste Inhalt des zu Beweisenden bereits in einer zunächst stillschweigend gemachten Voraussetzung?

Gegen die meisten der Betrachtungen des Herrn Schiller sind aber noch weitere Einwände zu erheben. Sie beruhen nämlich größtenteils auf der Annahme, daß die Temperatur die Dimension einer Energie habe[1]). Herr Schiller sucht diese Annahme damit zu begründen, daß man „als Temperaturmaß auch die mittlere Energie eines Freiheitsgrades des Atoms einführen" könne. Wenn dies eine ausreichende Begründung wäre, dann könnte man jedes Potenzprodukt, aus welchen Einzelgrößen es sich auch zusammensetzen möge, als dimensionslos ansehen. Denn in irgend einer Weise lassen sich immer Bedingungen angeben, unter denen man die Größe a durch die Größe b, die Größe c durch die Größe d usw. messen kann, so daß schließlich das vorgegebene Potenzprodukt zu einer reinen Zahl wird. Die Dimensionen werden auf diesem Wege gleichsam zu Wachs in den Händen des Dimensionstheoretikers; schließlich kann man mit ihnen so gut wie alles beweisen. Dann ist aber die Dimensionsmethode keine ernsthafte physikalische Methode mehr, sondern nur noch ein Spiel mit Begriffen.

Am seltsamsten an den Ausführungen des Herrn Schiller ist vielleicht seine Ansicht, daß die von ihm gewählte willkürliche Dimensionierung der Temperatur nur im Bereiche der Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes zulässig sei und daß diese Voraussetzung einen Hinweis darauf gebe, wieweit man bei den von ihm abgeleiteten Beziehungen auf Übereinstimmung mit der Erfahrung werde rechnen dürfen. Mit demselben Recht könnte man beispielsweise die „Länge" durch die Zeit messen, die das Licht im leeren Raum zu ihrer Durchmessung braucht, und dann ganz entsprechend den folgenden Schluß ziehen: Da sich die so gefundene Maßzahl der Länge in dem Bereich der Gültigkeit des Prinzips von der Konstanz der Vakuumlichtgeschwindigkeit — und nur in diesem — von der in Zentimeter ausgedrückten Länge lediglich durch einen konstanten Faktor unterscheidet, können alle auf dieser Grundlage durch Dimensionsbetrachtungen ableitbaren Beziehungen nur im Bereiche der Gültigkeit des Prinzips von der Konstanz der Vakuumlichtgeschwindigkeit mit der

---

[1]) Unter dieser Voraussetzung wird z. B. ohne weiteres die Gaskonstante und damit die Atomwärme dimensionslos, woraus Herr Schiller auf die Regel von Dulong und Petit schließt. C. Runge (Phys. ZS. **17**, 202—212, 1916) und L. Hopf (Die Naturw. **8**, 81—85, 107—111, 1920) bedienen sich bei ihren strahlungstheoretischen Ableitungen derselben Voraussetzung; diese ist aber für die Durchführbarkeit ihrer Überlegungen keine notwendige Voraussetzung.

Erfahrung übereinstimmen. Ich bin überzeugt, daß auch Herr Schiller eine derartige Schlußweise ablehnen würde. Wo ist aber der grundsätzliche Unterschied zwischen ihr und seiner eigenen?

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei betont, daß auch nach meiner Meinung die Dimensionsmethode eine einwandfreie und nützliche Methode ist. Ich glaube nur: Gerade weil sie uns ihre Früchte so mühelos in den Schoß wirft, müssen wir die Voraussetzungen, an die sie nun einmal gebunden ist, in jedem einzelnen Falle mit doppelter Sorgfalt prüfen [1]).

Charlottenburg, den 5. März 1923.

---

[1]) Den größten Teil der vorstehenden Einwendungen habe ich Herrn Schiller schon im Oktober 1921 mitgeteilt; leider hat er mir auf meinen ersten Brief nur ganz kurz, auf meinen zweiten überhaupt nicht geantwortet.

Berichtigung

zu dem Aufsatz von K. Lewin: „Die zeitliche Geneseordnung“ Bd. 13, Heft 1/2, S. 62—81:

S. 74 sind die Zeilen 9 bis 26 (Schluß des Kapitels) zu ersetzen durch: „Die sachliche Bedeutung dieser Sätze tritt erst in der »räumlichen Geneseordnung« voll zu Tage“.

Röntgenspektroskopische Messungen. Beitrag zur Kenntnis der Röntgenspektren.

Von **Elis Hjalmar** in Lund.

Mit 8 Abbildungen im Text und Tafel I u. II. (Eingegangen am 12. Febr. 1923.)

1. Einleitung.

a) Die Bohrsche Atomtheorie. Das Atomproblem ist eine der wichtigsten Fragen der heutigen Physik. An der Lösung desselben haben sowohl Experimentatoren als Theoretiker gearbeitet. Unter den experimentellen Hilfsmitteln können die Röntgenstrahlen in erster Linie genannt werden, in der theoretischen Forschung ist die Bohrsche Atomhypothese von allergrößter Bedeutung.

Die Theorie von Bohr ist im Jahre 1913 erschienen[1]). Bohr geht von einem modifizierten Rutherfordschen Atom aus und verknüpft es mit der Planckschen Quantenhypothese. Die Theorie ist schnell immer weiter entwickelt worden, und ihre Tragfähigkeit ist in unablässigem Wachstum. Vor allen Dingen ist von Sommerfeld[2]) die Relativitätstheorie so berücksichtigt, daß Einzelheiten der Linienspektren, die Feinstruktur, dadurch erklärt werden konnten. Nur einige Züge der Bohrschen Theorie mögen hier zur Erläuterung der in den späteren Abschnitten dargestellten Tatsachen vorübergehend erörtert werden.

Die Elektronen der Atome sind in der Umgebung des Kernes in verschiedenen größeren Gruppen zusammengeführt, die nach Barklas Nomenklatur der charakteristischen Röntgenstrahlungen eine K-, eine L-, eine M-Gruppe usw. genannt werden. Gewöhnlich spricht man aber von einer K-Schale, einer L-Schale usw. Die Elektronen sind gruppenweise in jeder Schale auf verschiedene Bahnen verteilt, die quantentheoretisch zu berechnen sind. Jeder Bahn sind demgemäß nach Bohr zwei Quantenzahlen beigelegt, eine n, die totale Quantenzahl, und eine k, die azimutale Quantenzahl genannt. Die Bahnen in verschiedenen Schalen sind durch ungleiche n ausgezeichnet, bei K ist $n = 1$, bei L ist $n = 2$ usw., die verschiedenen Bahnen in einer und derselben Schale durch ungleiche k. Bei der K-Schale ist k nur $= 1$, bei L ist $k = 1$ oder 2, bei M ist $k = 1$ bis 3 usw. Übersichtlich ist dies in Fig. 1 dargestellt.

---

[1]) Phil. Mag. **26**, 1—25, 476—502, 857—875, 1913.

[2]) Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.

Alle diese Bahnen und Schalen sind nicht bei jedem Atom ausgebildet, sondern sie entwickeln sich schrittweise. Wenn man das periodische System von den leichtesten bis an den schwersten Elementen durchwandert, kommt mit jedem Überschreiten einer Periodengrenze eine neue Schale hinzu. Die Tabelle 1, die aus einer Arbeit von Bohr und Coster[1]) genommen ist, stellt die Verhältnisse bei einigen herausgegriffenen Elementen dar. Die Bahnen sind dort wie üblich unter dem Symbol n_k gezeichnet, in den zugehörigen Kolumnen steht die entsprechende Elektronenzahl.

Tabelle 1.

	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4	5_1	5_2	5_3	5_4	5_5	6_1	6_2	6_3	6_4	6_5	6_6	7_1
1 H . . .	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 Li . . .	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11 Na . .	2	4	4	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13 Al . .	2	4	4	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19 K . .	2	4	4	4	4	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29 Cu . .	2	4	4	6	6	6	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30 Zn . .	2	4	4	6	6	6	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31 Ga . .	2	4	4	6	6	6	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38 Sr . .	2	4	4	6	6	6	4	4	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
47 Ag . .	2	4	4	6	6	6	6	6	6	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
56 Ba . .	2	4	4	6	6	6	6	6	6	—	4	4	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—
79 Au . .	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	—	—	1	—	—	—	—	—	—
81 Tl . .	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	—	—	2	1	—	—	—	—	—
90 Th . .	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	—	—	4	4	2	—	—	—	(2)

Wenn die Elektronen in ihren Bahnen bleiben, ist nach der Bohrschen Hypothese das Atom nicht strahlungsfähig, es befindet sich in seinem Normalzustande. Wenn aber ein Elektron aus seiner Bahn nach außen weggeschleudert wird und das Atom somit in einen ionisierten Zustand eintritt, und wenn ein anderes Elektron von einer äußeren Bahn den freigewordenen Platz einnimmt, kommt Strahlung zustande. Diese Strahlung wird bestimmt aus der Beziehung

$$h\nu = T_1 - T_2, \tag{1}$$

wo h = das Plancksche Wirkungsquantum, ν = die Frequenz der Strahlung, T_1 und T_2 zwei Spektralterme sind, die Energiedimension haben. Jeder Röntgenlinie kommen demnach zwei Energiebeträge zu, die zwei, wie man sagt, Energieniveaus des Atoms charakterisieren. Man könnte jetzt vermuten, daß die Anzahl derselben mit der der Elektronenbahnen übereinstimmen würde, wie sie in Tabelle 1 eingeschrieben sind. Die Verhältnisse sind leider aber, was bald unten besprochen werden wird, etwas komplizierter. Das überspringende

[1]) ZS. f. Phys. 12, 342, 1922.



Elektron stammt somit aus einem Anfangsniveau und wird in einem Endniveau aufgenommen. Die Energiebeträge der Niveaus werden gewöhnlich in $\frac{\nu}{R}$ ausgedrückt, wo R, die Rydbergsche Konstante, theoretisch gegeben ist $= \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} = 109737$ ($\log R = 5{,}0403531$). Hier bedeutet e das elektrische Elementarquantum, m die Ruhemasse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. Je nachdem das Endniveau in die K-, L- oder M-Schale usw. fällt, spricht man von einer K-, L- oder M-Strahlung.

Aus obiger Gleichung (1) bekommt man aber nur Energiedifferenzen. Über die absoluten Beträge der verschiedenen Niveaus sagt die Gleichung nichts aus. Diese werden durch Absorptionsmessungen bestimmt. Der Absorptionsvorgang wird erklärt als eine Hebung eines Elektrons von seiner Bahn in die äußere Umgebung des Atoms. Die dazu notwendige Energie wird aus der durchgehenden Strahlung genommen. Diese Hubarbeit ist somit ein Maß des Energieniveaus, in welchem sich das Elektron anfangs bewegte. Aus solchen Messungen ist es jetzt festgestellt, daß es ein K-Niveau[1]), drei L-Niveaus[2]) und fünf M-Niveaus[3]) gibt. Es ist jedoch hier zu bemerken, daß die chemischen Bedingungen des Atoms, die Valenzen, wie es nach den schönen Entdeckungen von Lindh[4]) in einigen Fällen bestätigt ist, einen bedeutenden Einfluß auf die Absorptionsfrequenz ausüben.

b) Systematik der Röntgenspektren. Die Emissionsspektren sind von einer großen Anzahl von Forschern untersucht. Eine systematische Durchmusterung des K-Spektrums ist zum erstenmal von Moseley[5]) ausgeführt, aus welchem er seine wohlbekannte Beziehung ableiten konnte. Die Untersuchung der K-Reihe wurde im Lunder Institut von Siegbahn, Malmer, Stenström, Leide und anderen fortgesetzt[6]). Dabei sind außer den α- und β-Linien von Moseley neue Linien beobachtet und ihre Wellenlängen genau aus-

---

[1]) Siegbahn und E. Jönsson, Phys. ZS. **20**, 251, 1919. Blake and W. Duane, Phys. Rev. **10**, 98, 697, 1917. W. Duane and Kang-Fu-Hu, Phys. Rev. **11**, 488, 516, 1918. Fricke, Phys. Rev. **16**, 202, 1920.

[2]) W. Duane and R. A. Patterson, Nat. Acad. of Sc. **6**, 509, 1920. G. Hertz, ZS. f. Phys. **3**, 19, 1920. Lindsay, C. R. **175**, 150, 1922.

[3]) Stenström, Diss. Lund. 1919. D. Coster, Phys. Rev. **19**, 20, 1922.

[4]) ZS. f. Phys. **6**, 303, 1921.

[5]) Phil. Mag. **26**, 1024, 1913 und **27**, 703, 1914.

[6]) Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **18**, 240, 1921. Siegbahn, Ann. d. Phys. **59**, 56, 1919. Siegbahn und Dolejšek, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922. Hjalmar, ZS. f. Phys. **1**, 439, 1920; ebenda **7**, 341, 1921. Stensson, ebenda **3**, 60, 1920.

gemessen. Besonders in dem langwelligeren Gebiet sind die Spektren sehr linienreich. Sowohl die α- als die β-Linie haben schwache Satelliten. Oberhalb Schwefel ist es sogar festgestellt, daß die dort früher als eine einfache betrachtete Linie β_1 in der Tat aus zwei starken Komponenten besteht.

Die Spektren der L-Reihe sind für einzelne Elemente von vielen Experimentatoren aufgenommen. Eine systematische Untersuchung auch dieser Serie ist von Moseley zuerst geliefert. Er hat im Gebiete 40 Zr bis 79 Au in allen vier Linien α, β, φ und γ gefunden. Auch an diesen hat er seine Beziehung bestätigen können. Im Lunder Institut ist diese Reihe von Siegbahn und Friman studiert, und die Ergebnisse sind in der Dissertation des letzten zusammengestellt [1]. Dort findet man ein Verzeichnis von 14 Linien. Die Frimansche Arbeit ging von 92 U bis an 30 Zn, wo eine Wellenlänge von $\alpha_1 = 12{,}346$ Å.-E. gemessen wurde. In einer graphischen Darstellung der Beziehung zwischen $\sqrt{\nu}$ und N, wo N die Atomzahl bedeutet, sieht man sehr wohl, daß die von Moseley verlangte geradlinige Abhängigkeit nicht stattfindet, besonders bei den härtesten Linien. Vielmehr sind diese Kurven etwas gegen die N-Achse gekrümmt. Dies stimmt auch vorzüglich mit der Sommerfeldschen Theorie, nach welcher ν durch eine Reihe von Gliedern $(N\text{-}a)^p$, wo das ganzzahlige p auch größer als 2 sein muß, auszudrücken ist [2]. Eine Präzisionsmessung der Hauptlinien α_1, β_1 und γ_1 ist vom Verf. veröffentlicht [3]. Die L-Reihe wurde dort bis zu 29 Cu ausgedehnt, und es wurde eine Wellenlänge von $\alpha_1 = 13{,}309$ Å.-E. erhalten. Etwas später begann D. Coster [4] im Lunder Institut eine umfangreiche Durchmusterung dieser Reihe, um die allerschwächsten Linien zu messen. Diese Untersuchung ist von höchster Bedeutung gewesen. Coster entdeckte eine große Anzahl von Linien, die Friman mit der älteren, weniger leistungsfähigen Apparatur nicht finden konnte. Etwas früher war auch von Siegbahn [5] und anderen Forschern bei Wolfram eine Menge von Linien gemessen, die jetzt Coster auch an anderen Elementen bestätigen konnte. Diese Costerschen Messungen erstreckten sich von 92 U bis 37 Rb. Die Anzahl der L-Linien ist jetzt etwa 23. Einige der neuen Linien konnten durch das angenommene Atommodell, wie die Tabelle 1 veranschaulicht, nicht erklärt werden. Nach der Theorie hätte man nur ein K-Niveau,

---

[1]) Untersuchungen der Hochfrequenzspektra der Elemente. Lund 1916.
[2]) Atombau und Spektrallinien, l. c.
[3]) ZS. f. Phys. **3**, 262, 1920 und **7**, 341, 1921.
[4]) Phil. Mag. **43**, 1070; ebenda **44**, 546, 1922. ZS. f. Phys. **6**, 186, 1921.
[5]) Phys. ZS. **20**, 533, 1920.

zwei L-, drei M-, vier N-, fünf O-Niveaus usw. zu erwarten. Drei L-Niveaus waren aus Absorptionsmessungen zu dieser Zeit schon bekannt, und wenn es Coster gelang, insgesamt fünf M-Niveaus bei Uran und Thorium nachzuweisen, wurde es klar, daß diese Modellvorstellung weiter entwickelt werden mußte. In der Tat hat man jetzt den schwersten Atomen eine solche Niveaukonfiguration gegeben, daß die Röntgensystematik beinahe alle diese neuen Linien vollständig einbegreift[1]). Aus den hiesigen Kenntnissen ist die folgende Fig. 1 ausgearbeitet. Sie stellt die Energieniveaus bei den schwersten Atomen dar. In letzter Zeit sind von den Forschern die Bezeichnungen etwas abgeändert, sowohl betreffs der Quantenzahlen als der Energieniveaus[2]). Hier sind aber die älteren Symbole und die Nomenklatur beibehalten.

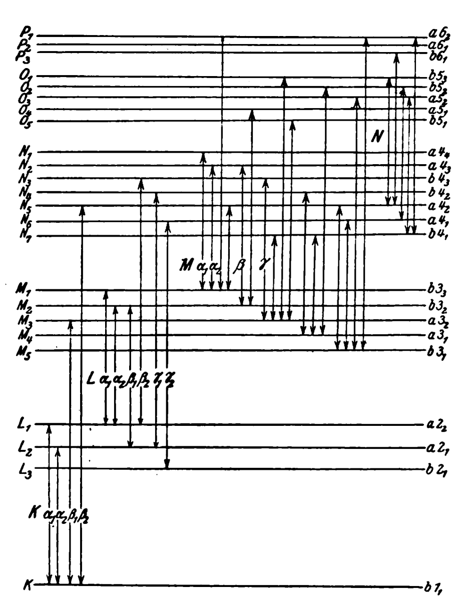


Fig. 1. Energieniveaus der schweren Atome.

Wir sehen hier, daß die K-Schale nur ein Niveau mit den Quantenzahlen $n = 1$, $k = 1$ hat. Die L-Schale, die nach der Tabelle 1 nur zwei Niveaus enthalten soll, hat in der Tat drei. Das zweite von diesen ist somit doppelt zu rechnen, L_2 und L_3, beide mit der Quantenzahl 2_1. In derselben Weise sind das zweite und dritte der M-Niveaus doppelt, und wir bekommen somit insgesamt fünf. Gleicherweise entstehen sieben N-Niveaus. In der O-Schale kommen aber wahrscheinlich nur fünf Niveaus vor und bei P sogar nur drei. Jedem der Niveaus ist rechts ein a oder b zugeschrieben. Diese spielen in der Röntgensystematik eine sehr wichtige Rolle. Eine L-Linie entspricht einem Elektronenübergang von einem P-, O-, N- oder M-Niveau nach einem der drei L-Niveaus.

---

[1]) Coster, ZS. f. Phys. **5**, 139, 1921; ebenda **6**, 186, 1921. Smekal, ZS. f. Phys. **5**, 91 und 121, 1921. Dauvillier, C. R. **172**, 1350, 1921; **173**, 35 und 647, 1921. G. Wentzel, ZS. f. Phys. **6**, 84, 1921. Sommerfeld und Wentzel, ZS. f. Phys. **7**, 86, 1921.

[2]) U. a. Bohr und Coster, l. c.

Im ganzen sollten somit 21 Linien durch Übergänge von N nach L entstehen können. Aber nicht alle diese Möglichkeiten sind erlaubt. Die Anzahl der Linien wird erniedrigt, weil die Übergänge von einem Kombinationsprinzip, das zwei Gesetze enthält, geregelt werden.

1. Die azimutalen Quantenzahlen der Anfangs- bzw. Endniveaus müssen sich um Eins unterscheiden oder gleich sein.

2. Die Übergänge müssen von einem a-Niveau nach einem b-Niveau oder umgekehrt stattfinden.

Kürzer wird dies ausgedrückt durch:

$$\begin{aligned} &1.\ k \rightleftarrows \begin{cases} k \\ k+1 \end{cases} \\ &2.\ b \rightleftarrows a \end{aligned} \tag{2}$$

Die 21 Möglichkeiten werden durch dieses Kombinationsprinzip auf 7 erniedrigt. In der Tat hat auch Coster 6 von diesen Linien gefunden. Die Gesetze sind beinahe ausnahmslos. Die von verschiedenen Forschern erhaltenen „verbotenen" Linien dürfen jedoch nur mit Vorsicht aufgenommen werden. Jedenfalls sind diese Linien äußerst schwach.

Über die übrigen Röntgenserien wird später eingehend berichtet.

Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, ist eine große Menge von M-Linien zu erwarten. Auf Anregung von Professor Siegbahn habe ich eine Untersuchung der M-Reihe in dieser Hinsicht vorgenommen. In dem dritten Abschnitte dieser Arbeit werden die dabei erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt. Zuvor möge jetzt die bei diesen Messungen angewandte Apparatur beschrieben werden.

2. Versuchsanordnungen.

Die nötige Hochspannung wird hergestellt durch einen Einankerumformer, der den Gleichstrom des Beleuchtungsnetzes in einen Wechselstrom verwandelt. Die Spannung am Motor ist 240 Volt, und die Stromstärke beträgt je nach der Belastung 6,5 bis 9 Amp. Aus den Schleifkontakten an der Wechselstromseite kann man also einen Strom von etwa 170 Volt nehmen. Dieser Strom wird bei I (Fig. 2) geöffnet und geschlossen. Er kann bis 35 kV transformiert werden. Die Spannung wird geregelt durch die Kurbeln II und III im Primärkreise. Diese Widerstände haben eine Größe von 30 und 5 Ohm. Den größten Spannungswechsel gibt jedoch der Autotransformator mit der Kurbel IV. Die Spannung der Primärspule wird am Voltmeter V abgelesen. Aus dieser Voltzahl ist die Sekundärspannung mit Hilfe einer Funkenstrecke empirisch zu bestimmen. Die Messung

ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Natürlicherweise wird die Spannung an der Röntgenröhre etwas kleiner als die hier ermittelte Sekundärspannung. Die Windungszahl der Primärspule ist 285, die der Sekundärspule 47 400. Maximale Stromstärke im Sekundärkreise ist 200 mA. Der hochgespannte Wechselstrom wird durch einen mechanischen Gleichrichter, der aus einer kreisförmigen Ebonitscheibe mit zwei an der Peripherie befestigten Metallstreifen besteht, in einen pulsierenden Gleichstrom verwandelt. Die Schleifbürsten sind aus Messingdraht. Der negative Pol ist geerdet, der positive mit der Antikathode verbunden.

Tabelle 2.

Primärspannung in Volt	Sekundärspannung in kV
60	12
75	15
90	18
105	21
120	24
135	27
150	30

Die angewandte Röntgenröhre besteht aus Metall und hat den Glühkathodentypus. Sie wird binnen kurzem von Herrn Assistenten Lindh in seiner Dissertation näher beschrieben. Die Wolframglühspirale wird erhitzt durch einen Wechsel-

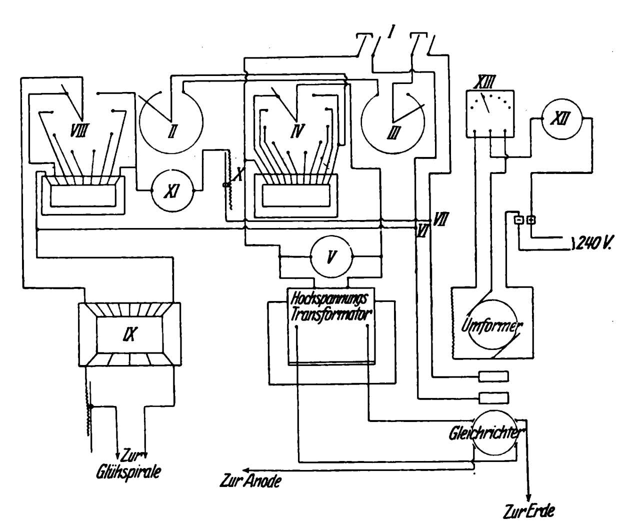


Fig. 2.

strom, der aus dem Primärkreis genommen ist. Bei VI und VII sind die Abnahmestellen dieses Stromes. Er wird geregelt bei VIII und sodann in einem Öltransformator IX transformiert. Die Stärke des Primärstromes wird am Amperemeter XI abgelesen. Der Sekundärstrom geht durch einen Widerstand X und speist die Glühspirale.

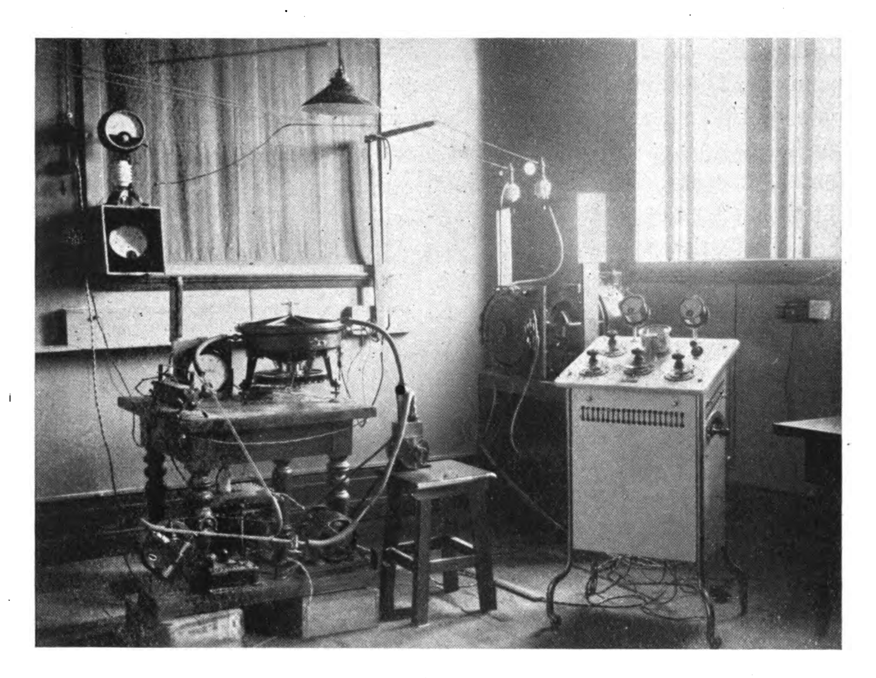


Fig. 3.

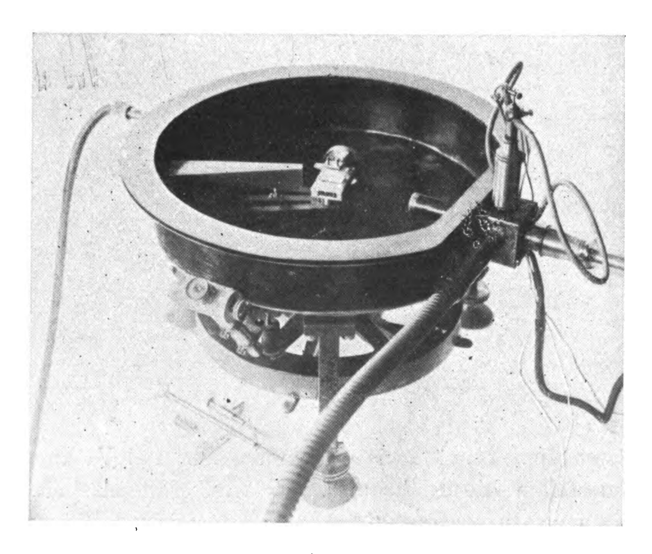


Fig. 4.

Wenn die Spiralen neu sind, verlangen sie etwa 7 Amp., aber diese Stromstärke sinkt allmählich bis auf etwa 3,5 Amp., wenn die Spiralen praktisch verbrannt sind. An XII wird die Stromstärke im Motor abgelesen. Durch den Anlasser XIII wird der Umformer in Gang gesetzt. Dieses Aggregat ist von Firma Järnhs elektrischer Aktiengesellschaft in Stockholm geliefert. Es hat während beinahe zwei Jahren ausgezeichnet gut funktioniert. Die Figuren 3 und 4 sind Ansichten der Instrumentarien.

Der Spektrograph ist schon vorher von Professor Siegbahn beschrieben [1]). Der größte Vorteil dieser Apparate ist die durch den größeren Radius und die vortreffliche Präzisionsskala gelieferte erhöhte Genauigkeit. Auch ist die Dispersion größer als bei dem alten Vakuumspektrographen. Der Radius ist sorgfältig ausgemessen. Eine Elfenbeinspitze ist mit Hilfe eines Mikroskops genau in die Drehachse der Kassette eingestellt. In horizontaler Lage ist dann ein Stab mit einem verschiebbaren Ende so aufgelegt, daß er sich mit seinen Enden gegen diese Spitze und gegen die photographische Platte in der Kassette stützt. Das verstellbare Ende, das durch eine Metallfeder an die Spitze gedrückt wird, wird festgespannt, und die Länge des Stabes auf der Teilmaschine genau abgelesen. Diese Messung gab den Radius $r = 182{,}98$, $182{,}94$, $182{,}99$, $182{,}95$ oder im Mittel

$$r = 182{,}97 \text{ mm}.$$

Daraus berechnet man, daß 1 mm an der Platte einem Mittelpunktswinkel von $18{,}79'$ entspricht, dessen Logarithmus gleich 1,27390 ist. Dieser Wert ist im folgenden stets benutzt.

Als Spaltdeckung ist entweder eine Aluminiumfolie von 0,007 mm Dicke oder einfache oder doppelte Goldschlägerhaut, die mit Erythrosin stark rot gefärbt war, verwendet. Wenn weiche Strahlen von etwa 5 bis 10 Å.-E. aufgenommen werden sollten, und die Expositionszeit bis auf zwei Stunden ausgedehnt werden mußte, wurde nur eine einfache Goldschlägerhaut nebst dünnem, schwarzem Seidenpapier, an dem Strahlungsschutz befestigt, benutzt. Der Spalt ist herausnehmbar und kann in einfacher Weise verengert oder vergrößert werden. Die Spaltweite war bei der Arbeit, die in den nächstfolgenden Abschnitten beschrieben wird, meistens 0,12 mm, bei den Präzisionsmessungen, von denen der fünfte Abschnitt handelt, nur 0,075 mm.

Das Pumpaggregat besteht aus einer Vorpumpe und einer Molekularpumpe. Die erstere ist von dem gebräuchlichen Kapseltypus.

[1]) ZS. f. Phys. 9, 68, 1922.



Die Molekularpumpen, die ich verwendet habe, sind von zwei verschiedenen Typen, erstens das gewöhnliche Gaedemodell und zweitens eine von etwas geänderter Konstruktion.

Man beobachtet oft, bisweilen erst nach längerem Betrieb der Röhre, folgende Erscheinung. Bei festgehaltener Spannung wird die Stromstärke in der Röhre ganz klein und kann durch Vergrößerung des Heizstromes nicht gesteigert werden. Bei jeder Spannung erhält man somit eine maximale Stromstärke, einen Sättigungsstrom. Wenn man mit langen Wellen arbeitet, ist dies ein Übelstand, denn es ist dabei vorteilhaft eine niedrige Spannung zu benutzen, um nicht kürzere Wellen in höheren Ordnungen zu bekommen. Dieser Sättigungsstrom wird vergrößert, wenn man nur den Abstand zwischen Glühspirale und Antikathode verkleinert.

Die Einjustierung des Kristalls ist in üblicher Weise ausgeführt; die Methodik ist schon früher ausführlich beschrieben[1]). Die Genauigkeit der Einstellung der Kristallfläche in die Drehachse wird später erwähnt.

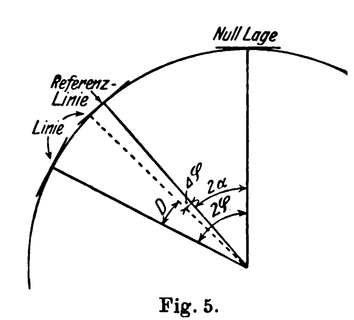


Fig. 5.

Die Aufnahmen können von zweierlei Art sein. Scharfe und deutliche Linien werden präzisionsgemessen, unscharfe und schwache Linien werden nur auf der einen Seite aufgenommen. Im letzteren Falle wird auch durch Drehung der Kassette und des Kristalls eine bekannte Linie, meistens Cu $K\alpha$, aufgenommen, und aus dem Abstand zwischen dieser Linie, der Referenzlinie und der zu messenden Linie ihre Wellenlänge berechnet. Wenn wir also den Drehungswinkel zwischen den beiden Aufnahmen mit D, den Winkelabstand der Linien an der Platte mit $\Delta\varphi$ und den Glanzwinkel der Referenzlinie mit α bezeichnen, wird der gesuchte Einfallswinkel φ, wie aus der Fig. 5 hervorgeht, berechnet aus der Gleichung

$$\varphi = \frac{D \pm \Delta\varphi + 2\alpha}{2}. \tag{3}$$

Das Zeichen + oder — ist offenbar zu wählen, je nachdem die Linie an der lang- oder kurzwelligen Seite von der Referenzlinie liegt.

Das Verfahren bei einer Präzisionsaufnahme geht aus folgendem Beispiel hervor.

[1]) Siegbahn, ZS. f. Phys. 9, 68, 1922.

Aufnahme von $\mathrm{Sn\,L}\alpha_1$ in zweiter Ordnung [wird kurz $\mathrm{Sn\,L}(\alpha_1)_2$ geschrieben] mit Gips als Gitter.

φ wird vorläufig berechnet $= 28^0\,18'$.

Nullage der Kassette	$236^0\,25'$	Nullage des Kristalls	$268{,}7^0$
2φ	$56^0\,36'$	φ	$28{,}3^0$
Einstell. d. Kassette 1)	$292^0\,61' - 11'$	Einstell. d. Kristalls 1)	$297{,}0^0$
„ 2)	$79^0\,49' + 11'$	„ 2)	$240{,}4^0$
Somit Kassettendreh.	$112^0\,50'$		

Man stellt nicht die Kassette in den berechneten Lagen ein, sondern man dreht sie etwas in entgegengesetzten Richtungen. In diesem Falle sind die Verschiebungen, 11′ an beiden Seiten, so gewählt, daß die Kassettendrehungen zu klein sind: eine „direkte“ Aufnahme. Der Linienabstand wurde gemessen = 0,949 mm = 17,83′. Man bekommt dann $\varphi = \frac{112^0\,50' + 17{,}83'}{4}$. Sind die Kassettenverschiebungen die entgegengesetzten als hier, so muß der Drehungswinkel der Kassette mit dem Linienabstand vermindert werden. Man hat dann eine „gekreuzte“ Aufnahme. Die Präzisionseinstellung ist vorgenommen erst nach Herstellung des Hochvakuums, und während einer Aufnahme muß dies Vakuum aufrecht gehalten werden.

Die Antikathode ist mit den verschiedenen Substanzen wie üblich belegt. Die Pulver wurden auf ein geritztes Kupferblech, das in die Antikathode festgespannt und sehr leicht austauschbar war, aufgerieben. Einige Metalle, wie Eisen, Iridium und andere, wurden unmittelbar angelötet.

Die Ausmessung der Platten ist bei den Präzisionsaufnahmen im Komparator auf tausendstel Millimeter ausgeführt. Die schwachen Linien der M-Reihe sind nur mit Millimeterskale unter Verwendung einer Lupe ausgemessen. Die Abstände sind dabei soweit als möglich auf zehntel Millimeter geschätzt. Alle die hiesigen Spektrogramme sind mit sehr empfindlichen Eclipse Imperial Platten aufgenommen. Einige von den Aufnahmen sind photometriert. Die Vorrichtung, die dabei benutzt wurde, ist schon früher von Lindh beschrieben [1]).

3. Untersuchung der M-Reihe.

Die M-Reihe ist von Prof. Siegbahn entdeckt [2]) und dann näher von Stenström [3]) untersucht. Nach dieser Arbeit scheint die M-Reihe

---

[1]) ZS. f. Phys., l. c.

[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 238, 1916.

[3]) Ann. d. Phys. (4) **57**, 347, 1918. Diss. Lund, 1919.

nur aus einer geringen Anzahl von Linien zu bestehen, in der Hauptsache drei starke Linien: α_1, β und γ. Jedoch gibt er, wie später auch Karcher[1]), einige schwache Linien an, die aber nur lückenweise auftreten. Es ist aber schon in der Einleitung, wo die Systematik und das Kombinationsprinzip ausführlich dargestellt wurden, hervorgehoben, daß wir vielmehr eine sehr große Anzahl von M-Linien zu erwarten haben. Aus Fig. 1 können wir unter Festhalten der Gesetze 1 und 2 (S. 68) folgende Linien, die durch Elektronenübergänge von N-Niveaus nach M-Niveaus emittiert werden, voraussagen. Die Linien sind hier durch ihre Anfangs- und Endniveaus bezeichnet, nur für die schon frühzeitig bekannten α_1, α_2, β und γ sind diese älteren Bezeichnungen beibehalten. M_4N_4 ist somit eine Linie, die einer Elektronenverschiebung von dem N_4-Niveau nach dem M_4-Niveau entspricht.

$$\left.\begin{array}{lll} 1.\ M_1N_1 & 2.\ M_1N_2 & 3.\ M_1N_5 \\ 4.\ M_2N_2 & 5.\ M_2N_5 & 6.\ M_2N_6 \\ 7.\ M_3N_3 & 8.\ M_3N_4 & 9.\ M_3N_7 \\ 10.\ M_4N_4 & 11.\ M_4N_7 & \\ 12.\ M_5N_5 & 13.\ M_5N_6. & \end{array}\right\} \quad (4)$$

Von diesen Linien sind aus der Stenströmschen Arbeit $\alpha_1 = M_1N_1$, $\alpha_2 = M_1N_2$, $\beta = M_2N_2$ und $\gamma = M_3N_3$ vorher bekannt. Hierzu können wir noch die Linien hinzufügen, die in Übergängen von den P- und O-Niveaus ihren Grund haben. Über diese Linien wird später berichtet. Durch die Messungen der L-Kante von Duane und Patterson[2]), kombiniert mit den L-Linienmessungen von Coster[2]), ist es möglich, die ν/R-Werte der M- und N-Niveaus zu berechnen. Aus ihnen könnten die Wellenlängen der Linien vorläufig berechnet werden. Als ich bei den schwersten Elementen die Untersuchung vollendet hatte, wurde auch die Moseleysche Beziehung an den übrigen Elementen verwendet. Man findet dabei, daß diese Linien über ein ziemlich ausgedehntes Wellengebiet ausgestreut sind. Man muß sich deshalb eines Gitters mit recht großer Konstante bedienen. Anfangs benutzte ich Zucker und begann mit den Uranlinien. Alle übrigen Kristalle, die in der Röntgenspektroskopie bis jetzt zur Verwendung gekommen sind, haben ihr größtes Reflexionsvermögen in der ersten Ordnung, Zucker aber reflektiert am besten in der dritten. Die Uranlinien wurden daher mit Zucker in dritter Ordnung aufgenommen. Hierdurch traten

[1]) Phys. Rev. **5**, 285, 1920.
[2]) l. c.



große Übelstände auf. Um diese schwachen Linien zu bekommen, war ich genötigt, mit einer Spannung von 12 bis 15 Kilovolt zu arbeiten. Außerdem war die Expositionszeit sehr groß zu wählen. Es wurden dann K-, L- und M-Linien erregt, welche in erster und zweiter Ordnung sich den gesuchten Linien beimengten und die Spektrogramme schwierig zu deuten machten. Bei der genannten Spannung dürfen aber keine härteren Linien in noch höheren Ordnungen entstehen können. Dies wird im Abschnitt 5 näher auseinandergelegt. Wie leicht sich Irrtümer einschleichen können, geht aus folgendem Beispiel hervor. Bei einer Aufnahme von $M_2 N_5$ mit einer geschätzten Wellenlänge $= 4{,}650$ Å.-E. wurde eine Linie mit einer gemessenen Wellenlänge von 4,649 Å.-E. erhalten. Wenn man aber dies genau untersucht, findet man, daß diese Linie sehr wohl $WM(\alpha_1)_2$ sein könne, denn es ist $^3/_2 \cdot 4{,}649 = 6{,}973$, was mit λ von dieser Wolframlinie übereinstimmt. Spätere Untersuchungen zeigten, daß diese Deutung die richtige war. Ich verließ deshalb sehr bald das Zuckergitter und benutzte anstatt dessen Gips und in einigen Fällen auch Kalkspat, beide in erster Ordnung. Die Gitterkonstanten ($\log 2d$) dieser Kristalle sind:

Kalkspat	0,782 33 — 8	(Siegbahn, l. c.)
Zucker	1,325 12 — 8	(Stenström, l. c.)
Gips	1,180 56 — 8	(Verf., l. c.)

Diese Linien konnten nicht präzisionsbestimmt werden. Sie wurden deshalb nur einseitig aufgenommen und hauptsächlich mit Cu$K\alpha_1$ als Referenzlinie. Die Methode hat indessen Schwierigkeiten im Gefolge. Man nimmt, wie in dem vorhergehenden Abschnitte dargelegt wurde, auf jeder Platte zwei verschiedene Spektralbereiche auf, die durcheinandergemischt werden. Die Platten werden dadurch sehr linienreich und es ist zeitraubend, sie auszumessen und zu berechnen. Auch könnten Irrtümer und Unsicherheit entstehen. Die Referenzlinienmethode wurde deswegen bald verworfen und durch die untenstehende ersetzt. An der Kassette wurde ein dickes Aluminiumblech, das oben in einer sehr scharfen Spitze ausgezogen war, unmittelbar vor der photographischen Platte festgespannt. Das obere Ende dieser Spitze reichte bis an die Mitte der Kassettenöffnung. Nach Exposition und Entwicklung der Platte bekam ich auf derselben ein weißes, deutliches Bild der Spitze, das als Index diente. Die genaue Lage des Index wurde nach Gleichung (3), wo $D = 0$ zu setzen ist, mit einer bekannten Linie bestimmt. Die Lage des Bildes in der Mitte der Platte war sehr vorteilhaft, weil sein Abstand von den zu messenden Linien dadurch erniedrigt wurde.

Die Spaltweite war, wie erwähnt, 0,12 mm. Die Breite der M-Linien ist von derselben Größenordnung oder etwas größer. Die Fehler der Abstandsmessungen können etwa 0,1 bis 0,2 mm betragen. Infolge der Schwäche der Linien betrug die Expositionsdauer ein bis drei Stunden. Die Stromstärke war mindestens 30 Milliamp.

In den folgenden Tabellen 3 bis 18 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt. In der dritten Kolumne der ersten Tabellen steht die Art des Gitters, G = Gips, K = Kalkspat und Z = Zucker. φ_i bedeutet die Lage der Referenzlinie oder des Index, a ist der Abstand der gemessenen Linie von dieser Referenzlinie oder Index, in Millimeter ausgedrückt, mit + oder —, je nachdem sie einer größeren oder kleineren Wellenlänge als dieser entspricht. Die Wellenlängen sind in 10^{-11} cm ausgedrückt. In der letzten Kolumne habe ich ein annäherndes Maß der Linienstärke, okular geschätzt, angegeben. Die stärksten Linien sind mit 5 bezeichnet, mit 1 die allerschwächsten. Die Tabellen 19 bis 21 geben eine zusammenfassende Übersicht der Werte von λ, ν/R und $\sqrt{\nu/R}$. Aus der letzten kann man mit der Moseleyschen Beziehung die Linien prüfen.

Die Übereinstimmung zwischen diesen Messungen und denen von Stenström ist sehr gut. Nur bei Ho α_1 sind die Werte etwas verschieden. Die zwei schwachen Linien, die Stenström in seiner Doktorarbeit gemessen hat, stimmen ziemlich gut mit meinen Linien $M_3 O_1$ und $M_4 N_4$ überein. Die Karcherschen Messungen aber lassen sich nur teilweise deuten. Die von ihm mit γ_3 bezeichnete Linie ist offenbar dieselbe wie meine $M_4 N_4$, die seinigen β_3 und γ_2 habe ich aber nicht auffinden können.

Die überaus wichtige Frage, bei welchem Element eine Linie zu existieren aufhört, ist nicht leicht beantwortet. Wenn man einer Linie von den schwereren zu den leichteren Elementen folgt, nimmt ihre Stärke allmählich ab, so daß die Linie zuletzt in der allgemeinen Schwärzung verloren geht. Doch kann man sagen, daß oberhalb Wolfram keine von den schwachen Linien vorkommt. Die γ-Linie, die bisher nur bis Wolfram bekannt war, habe ich noch bei Lutetium messen können. Sie scheint somit jedoch früher wegzufallen als die α_1- und β-Linien. Aber dies muß nicht bedeuten, daß das N_3-Niveau bei den folgenden Elementen nicht besteht. Die γ-Linie ist ja viel schwächer als die zwei anderen, so daß ihr früheres Erlöschen ganz wahrscheinlich seinen Grund darin hat. Dagegen stimmt es mit der Theorie gut überein, daß die β-Linie bei den letzten Elementen Ho und Dy stärker als die α_1-Linie ist. Doch verschwinden beide

Tabelle 3. Uranoxyd an Cu-Anode.

Platte	Linie	Gitter	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
105	$M_5 P_1$	K	$22^0 42,3'$	— 6,3	$21^0 43,2'$	2248	406,5	20,16	2
105	$M_5 O_3$	K	22 42,3	— 2,6	22 17,9	2299	396,5	19,91	1
104	$M_4 O_2$	K	23 52,3	— 0,8	23 44,8	2439	373,5	19,33	1
94	?	G	10 48,0	— 4,1	10 9,5	2673	340,9	18,46	1
94	?	G	10 48,0	— 3,2	10 17,9	2709	336,3	18,34	1
13	$M_5 N_5$	Z	21 18,4	+ 10,7	22 59,0	2750	331,4	18,20	1
94	$M_5 N_5$	G	10 48,0	— 2,2	10 27,3				
8	$M_4 N_4$	Z	Cu α_1	— 1,7	23 35,1	2815	323,7	18,00	3
94	$M_4 N_4$	G	10 48,0	— 0,7	10 41,4				
94	$M_5 N_6$	G	10 48,0	+ 1,7	11 3,9	2909	313,3	17,70	2
103	$M_3 O_1$	K	29 7,3	— 1,4	28 54,2	2927	311,2	17,64	2
12	$M_3 O_5$	Z	Cu α_1	— 0,1	26 10,0	3107	293,3	17,11	2
92	$M_4 N_7$	G	12 55,6	— 1,7	12 39,6	3321	274,3	16,56	2
106	γ'	K	γ	— 0,9	34 49,0	3459	263,4	16,23	2
106	γ''	K	γ	— 0,4	34 53,7	3466	262,9	16,21	2
6	γ	Z	Cu α_1	— 4,0	29 30,9	3472	262,5	16,20	4
92	γ	G	12 55,6	+ 2,1	13 15,3				
110	$M_1 P_1$	K	35 42,2	— 1,6	35 27,1	3514	259,3	16,10	2
6	$M_2 O_4$	Z	Cu α_1	— 1,9	30 26,4	3570	255,8	15,98	3
14	$M_2 O_4$	Z	19 10,9	+ 3,6	19 44,7				
110	$M_2 O_4$	K	35 42,2	+ 2,4	36 4,8				
108	β'	K	37 54,7	— 2,9	37 27,4	3684	247,3	15,73	3
108	β''	K	37 54,7	— 2,0	37 35,9	3696	246,5	15,70	2
108	β'''	K	37 54,7	— 1,7	37 38,7	3700	246,3	15,69	1
14	β	Z	19 10,9	+ 8,7	20 32,7	3709	245,7	15,68	5
108	β	K	37 54,7	— 1,0	37 45,3				
387	α''	K	α_1	— 1,3	39 53,0	3885	234,6	15,31	1
1	α_1	Z	—	—	—	3901	233,6	15,28	5
1	α_2	Z	α_1	+ 0,8	33 43,0	3913	232,9	15,26	3
387	α_2	K	α_1	+ 1,1	40 15,5				
5	$M_3 N_7$	Z	Cu α_1	+ 1,7	37 52,0	4326	210,6	14,50	3
93	$M_1 N_5$	G	18 8,0	+ 5,4	18 58,8	4929	184,9	13,60	1

Anmerkung: Die Linien $M_2 O_4$ und β sind an der Platte 14 in zweiter Ordnung erhalten.

Tabelle 4. Thorium. Oxyd an Cu-Anode.

Platte	Linie	Gitter	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
159	$M_5 O_3$	G	$9^0 26,3'$	— 1,3	$9^0 14,1'$	2437	374,0	19,36	1
115	$M_5 O_3$	K	24 2,2	— 1,8	23 45,6				
159	$M_4 O_2$	G	9 26,3	+ 3,1	9 55,4	2612	348,9	18,68	1
28	?	G	11 18,8	— 3,8	10 43,2	2819	323,3	17,98	1
28	?	G	11 18,8	— 2,9	10 51,5	2855	319,1	17,86	1
17	$M_5 N_5$	Z	24 45,9	— 2,0	24 27,1	2917	312,4	17,67	2
17	$M_4 N_4$	Z	24 45,9	+ 3,0	25 14,1	2999	303,8	17,43	3
28	$M_4 N_4$	G	11 18,8	+ 0,5	11 23,5				
28	$M_3 O_1$	G	11 18,8	+ 3,2	11 48,9	3109	293,1	17,12	2
111	$M_3 O_1$	K	31 4,7	— 1,3	30 52,5				
111	$M_5 N_6$	K	31 4,7	0,0	31 4,7	3127	291,4	17,07	2
21	$M_3 O_5$	Z	27 35,9	+ 0,6	27 42,0	3276	278,2	16,68	2
22	$M_4 N_7$	Z	29 40,9	+ 2,4	30 3,5	3530	258,1	16,07	1
27	γ'	G	γ	— 0,3	13 55,0	3645	250,0	15,81	2
27	γ	G	14 13,8	— 1,7	13 57,8	3657	249,2	15,79	4
16	$M_1 P_1$	Z	γ	+ 6,0	32 11,4	3752	242,8	15,58	2
27	$M_1 P_1$	G	14 13,8	+ 0,6	14 19,5				

Tabelle 4. Thorium. Oxyd an Cu-Anode. (Fortsetzung.)

Platte	Linie	Gitter	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
16	$M_2 O_4$	Z	γ	+ 8,2	32°32,5′	3792	240,4	15,50	2
27	$M_2 O_4$	G	14°13,8′	+ 1,7	14 29,8				
112	β'	K	β	— 1,1	40 20,3	3921	232,4	15,24	2
112	β''	K	β	— 0,8	40 23,1	3925	232,1	15,24	2
32	β	G	16 3,8	— 6,7	15 0,7	3931	231,8	15,22	5
112	β	K	40 2,3	+ 3,0	40 30,6				
32	$(\alpha' \alpha'')$	G	α_1	— 0,8	15 41,1	4097	222,3	14,92	2
32	α_1	G	16 3,8	— 1,6	15 48,7	4129	220,9	14,86	5
32	α_2	G	α_1	+ 0,2	15 50,6	4138	220,4	14,84	2
19	$M_3 N_7$	Z	40 23,4	+ 0,4	40 27,1	4569	199,4	14,12	2
30	$M_3 N_7$	G	17 31,3	+ 0,1	17 32,2				
15a	$M_1 N_5$	Z	48 13,4	— 0,8	48 5,9	5245	173,7	13,18	2

Tabelle 5. Wismut. Oxyd an Cu-Anode.

Platte	Linie	Gitter	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
34	?	G	14°31,3′	— 6,3	13°32,2′	3547	256,9	16,03	1
34	?	G	14 31,3	— 5,8	13 41,5	3587	254,0	15,94	1
34	$M_5 N_5$	G	14 31,3	— 3,2	14 1,2	3672	248,2	15,75	2
34	$M_4 N_4$	G	14 31,3	+ 0,4	14 35,0	3816	238,8	15,45	3
34	$M_5 N_6$	G	14 31,3	+ 2,1	14 51,0	3884	234,6	15,32	2
392	γ'	K	γ	— 1,5	47 55,3	4497	202,7	14,24	1
35	γ	G	17 21,3	— 0,2	17 19,4	4513	201,9	14,21	3
39	$M_2 O_4$	G	18 51,3	— 2,1	18 31,6	4815	189,2	13,75	2
39	β''	G	18 51,3	— 0,6	18 45,7	4875	186,9	13,66	1
391	β''	K	β	— 1,8	53 36,3				
39	β	G	18 51,3	— 0,1	18 50,4	4894	186,1	13,65	5
39	$(\alpha' \alpha'')$	G	α_1	— 0,7	19 34,5	5078	179,5	13,40	2
39	α_1	G	18 51,3	+ 5,3	19 41,2	5107	178,4	13,36	5
39	α_2	G	α_1	+ 0,3	19 43,9	5117	178,1	13,34	1
38	$M_3 N_7$	G	21 46,3	— 2,5	21 22,8	5525	164,9	12,84	2
36	$M_1 N_5$	G	25 41,3	— 1,9	25 23,4	6498	140,2	11,84	3

Anmerkung. Die Linie $M_4 N_7$ muß in unmittelbare Nähe von γ' fallen.

Tabelle 6. Blei. Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
42	$M_5 N_5$	15°25,0′	— 6,0	14°28,6′	3789	240,5	15,51	1
42	$M_4 N_4$	15 25,0	— 2,1	15 5,3	3945	231,0	15,20	2
43	$M_4 N_7$	18 10,0	— 2,0	17 51,2	4646	196,1	14,00	1
43	γ	18 10,0	— 1,5	17 55,9	4666	195,3	13,97	3
47	$M_2 O_4$	19 16,3	— 0,2	19 14,4	4994	182,5	13,51	1
47	β''	β	— 0,6	19 26,6	5042	180,7	13,44	2
47	β	19 16,3	+ 1,4	19 32,5	5065	179,9	13,41	5
119	β	19 28,8	+ 0,2	19 30,7				
119	α'	α_1	— 0,8	20 14,2	5242	173,8	13,18	2
119	α''	α_1	— 0,6	20 16,1	5250	173,6	13,17	1
47	α_1	19 16,3	+ 6,9	20 21,0	5273	172,8	13,15	5
119	α_1	19 28,8	+ 5,7	20 22,4				
46	$M_3 N_7$	22 21,3	— 2,0	22 2,5	5687	160,2	12,66	1
44	$M_1 N_5$	26 46,3	— 2,7	26 21,0	6727	135,6	11,64	2

Anmerkung. Auf den Platten 42 und 47 befindet sich die unbekante Linie 4919.

Tabelle 7.

Thallium. Metall und Oxyd an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	
52	M_5N_5	15° 31,3′	− 3,1	15° 2,2′	3932	231,8	15,22	1
52	M_4N_4	15 31,3	+ 1,0	15 40,7	4095	222,5	14,92	3
51	γ'	18 46,3	− 2,0	18 27,5	4798	190,8	13,81	2
51	γ	18 46,3	− 1,8	18 29,4	4806	189,6	13,77	4
53	M_3O_4	19 58,8	+ 0,2	20 0,7	5185	175,7	13,26	2
53	β''	19 58,8	+ 0,8	20 6,4	5210	174,9	13,22	2
53	β	19 58,8	+ 1,4	20 12,0	5233	174,1	13,20	5
53	α''	α_1	− 0,4	20 59,0	5427	167,9	12,96	2
53	α_1	19 58,8	+ 6,8	21 2,8	5443	167,4	12,94	5
54	M_3N_7	23 6,3	− 1,8	22 49,4	5879	155,0	12,45	2

Anmerkung. Eine unbekannte Linie 5852 ist auch an Platte 54 gemessen.

Tabelle 8.

Gold. $NaAuCl_4 + n NaCl$ an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
70	M_5N_5	16° 40,6′	− 3,0	16° 12,4′	4230	215,4	14,68	1
72	γ	20 15,6	− 3,0	19 47,4	5131	177,6	13,33	2
71	β	21 35,6	+ 1,1	21 45,8	5619	162,2	12,73	4
71	α''	α_1	− 0,5	22 33,0	5812	156,8	12,52	2
71	α_1	21 35,6	+ 6,6	22 37,7	5831	156,3	12,50	5
73	M_3N_7	24 40,6	− 1,8	24 24,7	6264	145,5	12,06	1

Anmerkung. Auf Platte 70 befindet sich auch die unbekannte Linie 4286. Die Linie M_4N_4 muß hier mit $WL(\alpha_1)_3$ zusammenfallen. Dies trifft auch bei den Linien M_1N_5 (wenn sie hier existiert) und $KK(\alpha_1)_2$ zu. Es ist festgestellt, daß das benutzte Präparat Kalium enthält.

Tabelle 9.

Platin. Blech oder Na_2PtCl_6 an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
83	M_5N_5	17° 20,6′	− 2,8	16° 54,3′	4407	206,8	14,38	1
86	γ	21 5,6	− 3,9	20 29,0	5308	171,8	13,11	2
82	β''	22 25,6	+ 0,4	22 29,3	5797	157,2	12,54	1
82	β	22 25,6	+ 1,0	22 35,0	5820	156,6	12,51	5
82	α''	α_1	− 0,4	23 25,7	6026	151,2	12,30	2
82	α_1	22 25,6	+ 6,8	23 29,5	6041	150,8	12,28	5

Anmerkung. Außerdem ist auf der Platte 83 die unbekannte Linie 4462 vorhanden. Die Linie M_4N_4 fällt hier mit Cu $K(\alpha_1)_3$ zusammen.

Tabelle 10. Iridium. Metall an Cu-Anode gelötet. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
77	$M_5 N_5$	18° 0,6′	− 3,5	17° 27,7′	4548	200,4	14,15	1
77	$M_4 N_4$	18 0,6	+ 2,1	18 20,3	4768	191,1	13,82	2
78	γ	21 58,0	− 4,8	21 12,9	5484	166,2	12,89	4
76	β''	23 23,0	− 0,1	23 22,1	6011	151,6	12,32	1
76	β	23 23,0	+ 0,4	23 26,8	6030	151,2	12,30	5
76	α''	α_1	− 0,7	24 14,7	6223	146,4	12,10	1
76	α_1	23 23,0	+ 6,2	24 21,3	6250	145,8	12,07	5
79	$M_3 N_7$	26 18,0	− 1,4	26 4,9	6663	136,8	11,69	1
81	$M_1 N_5$	32 8,1	− 1,4	31 54,9	8012	113,7	10,66	1

Anmerkung: Auf der Platte 77 gibt es auch zwei unbekannte Linien 4290 (vgl. Tab. 8) und 4619.

Tabelle 11. Osmium. Metallpulver an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
65	$M_5 N_5$	18° 45,6′	− 2,4	18° 23,0′	4779	190,7	13,81	1
65	$M_4 N_4$	18 45,6	+ 1,9	19 3,5	4949	184,1	13,57	2
66	γ'	γ	− 0,5	21 53,9	5652	161,2	12,70	1
66	γ	22 45,6	− 5,0	21 58,6	5672	160,7	12,68	4
66	$M_4 N_7$	22 45,6	− 1,6	22 30,6	5802	157,1	12,53	1
64	β''	β	− 0,6	24 17,1	6233	146,2	12,09	2
64	β	24 25,6	− 0,3	24 22,8	6256	145,7	12,07	5
64	α''	α_1	− 0,6	25 13,6	6459	141,1	11,88	1
64	α_1	24 25,6	+ 5,7	25 19,2	6481	140,6	11,86	5
67	$M_3 N_7$	27 18,1	− 1,9	27 0,3	6882	132,4	11,51	1

Tabelle 12.
Wolfram. Metallplatte an Cu-Anode festgespannt. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
59	γ'	γ	− 0,5	23° 35,7′	6066	150,2	12,26	1
59	γ	24° 40,6′	− 6,3	23 41,3	6085	149,8	12,24	3
88	γ	24 40,6	− 6,5	23 39,6				
60	β''	β	− 0,5	26 20,9	6726	135,5	11,64	2
60	β	26 40,4	− 1,6	26 25,6	6745	135,1	11,62	5
74	β	27 23,0	− 6,1	26 25,7				
60	α''	α_1	− 0,6	27 18,0	6952	131,1	11,45	2
74	α''	27 23,0	− 0,5	27 18,3				
60	α_1	26 40,4	+ 4,6	27 23,6	6973	130,7	11,43	5
74	α_1	27 23,0	+ 0,1	27 23,9				

Tabelle 13. Tantal. Tantalkaliumfluorid an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
118a	γ	24° 46,3′	− 1,3	24° 34,1′	6301	144,6	12,03	2
117, 117a	β	28 6,3	− 3,8	27 30,7	7001	130,2	11,41	5
117, 117a	α_1	28 6,3	+ 2,7	28 31,7	7238	125,9	11,22	5

Die Linien β'' und α'' treten hier nur äußerst schwach hervor.

Tabelle 14. Lutetium. Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
125	γ	26° 43,8′	— 1,0	26° 34,4′	6780	134,4	11,59	1
124	β''	β	— 0,6	29 55,3	7560	120,5	10,98	2
123	β	31 13,8	— 7,8	30 0,5	7582	120,2	10,96	5
124	β	30 13,8	— 1,3	30 1,6				
123	α'	α_1	— 0,9	30 55,1	7787	117,0	10,81	1
124	α'	α_1	— 0,9	30 55,1				
123	α''	α_1	— 0,5	30 58,8	7803	116,8	10,81	2
124	α''	α_1	— 0,4	30 59,8				
123	α_1	31 13,8	— 1,1	31 3,5	7820	116,5	10,80	5
124	α_1	30 13,8	+ 5,3	31 3,7				

Tabelle 15. Ytterbium. Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
126	β'	β	— 1,1	31° 12,3′	7852	116,1	10,77	1
126	β''	β	— 0,6	31 17,0	7870	115,8	10,76	1
126	β	32° 36,3′	— 7,8	31 23,0	7891	115,5	10,75	5
128	β	31 11,3	+ 1,1	31 21,6				
129	β	31 36,3	— 1,4	31 23,1				
126	α'	α_1	— 1,0	32 15,8	8090	112,6	10,61	1
126	α''	α_1	— 0,4	32 21,5	8111	112,3	10,60	1
126	α_1	32 36,3	— 1,1	32 26,0	8125	112,2	10,59	5
128	α_1	31 11,3	+ 7,8	32 24,6				
129	α_1	31 36,3	+ 5,2	32 25,1				

Anmerkung. Die γ-Linie ist hier nicht mehr vorhanden. Dies gilt auch bei den folgenden Elementen.

Tabelle 16. Erbium. Oxyd an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
122	β	34° 36,3′	— 1,0	34° 26,9′	8573	106,3	10,31	3
122	α_1	34 36,3	+ 5,2	35 25,1	8783	103,7	10,19	2

Tabelle 17. Holmium. Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
131	β''	β	— 0,7	36° 3,2′	8919	102,2	10,11	1
130	β	36° 36,3′	— 2,8	36 10,0	8943	101,9	10,09	3
131	β	37 11,6	— 6,6	36 9,6				
130	α_1	36 36,3	+ 3,5	37 9,1	9152	99,58	9,98	1
131	α_1	37 11,6	— 0,3	37 8,8				

Tabelle 18. Dysprosium. Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S
134	β	38° 6,3′	— 0,9	37° 57,9′	9323	97,74	9,89	1

Anmerkung. Die α_1-Linie ist hier kaum meßbar.

Tabelle 19. Übersicht der λ-Werte.

Element	$M_5 P_1$	$M_5 O_3$	$M_4 O_2$	$M_5 N_5$	$M_4 N_4$	$M_5 N_6$	$M_3 O_1$	$M_3 O_5$	$M_4 N_7$	γ'	γ
71 Lu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6780
73 Ta	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6301
74 W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6066	6085
76 Os	—	—	—	4779	4949	—	—	—	5802	5652	5672
77 Ir	—	—	—	4548	4768	—	—	—	—	—	5484
78 Pt	—	—	—	4407	*	—	—	—	—	—	5303
79 Au	—	—	—	4230	*	—	—	—	—	—	5131
81 Tl	—	—	—	3932	4095	—	—	—	—	4798	4806
82 Pb	—	—	—	3789	3945	—	—	—	4646	—	4666
83 Bi	—	—	—	3672	3816	3884	—	—	*	4497	4513
90 Th	—	2437	2612	2917	2999	3127	3109	3276	3530	3645	3657
92 U	2248	2299	2489	2750	2815	2909	2927	3107	3321	γ' 3459 γ'' 3466	3472

Fortsetzung der Tabelle 19.

Element	$M_1 P_1$	$M_2 O_4$	β'	β''	β	α'	α''	α_1	α_2	$M_3 N_7$	$M_1 N_5$
66 Dy	—	—	—	—	9323	—	—	—	—	—	—
67 Ho	—	—	—	8919	8943	—	—	9150	—	—	—
68 Er	—	—	—	—	8573	—	—	8783	—	—	—
70 Yb	—	—	7852	7870	7891	8090	8111	8125	—	—	—
71 Lu	—	—	—	7560	7582	7787	7803	7820	—	—	—
73 Ta	—	—	—	—	7001	—	—	7238	—	—	—
74 W	—	—	—	6726	6745	—	6952	6973	—	*	—
76 Os	—	—	—	6233	6256	—	6459	6481	—	6882	—
77 Ir	—	—	—	6011	6030	—	6223	6250	—	6663	8012
78 Pt	—	—	—	5797	5820	—	6026	6041	—	—	—
79 Au	—	—	—	—	5619	—	5812	5831	—	6264	*
81 Tl	—	5185	—	5210	5233	—	5427	5443	—	5879	—
82 Pb	—	4994	—	5042	5065	5242	5250	5273	—	5687	6727
83 Bi	—	4815	—	4875	4894	5078		5107	5117	5525	6498
90 Th	3753	3792	3921	3925	3931	4097		4129	4138	4569	5245
92 U	3514	3570	3684	β'' 3696 β''' 3700	3709	—	3885	3901	3913	4326	4929

Anmerkung. Ein Sternchen bedeutet, daß die Linie möglich ist, daß sie aber mit einer anderen zusammenfällt.

Tabelle 20. Übersicht der ν/R-Werte.

Element	M_5P_1	M_5O_3	M_4O_2	M_5N_5	M_4N_4	M_5N_6	M_3O_1	M_3O_5	M_4N_7	γ'	γ
71 Lu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	134,4
73 Ta	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	144,6
74 W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	150,2	149,8
76 Os	—	—	—	190,7	184,1	—	—	—	157,1	161,2	160,7
77 Ir	—	—	—	200,4	191,1	—	—	—	—	—	166,2
78 Pt	—	—	—	206,8	—	—	—	—	—	—	171,8
79 Au	—	—	—	215,4	—	—	—	—	—	—	177,6
81 Tl	—	—	—	231,8	222,5	—	—	—	—	190,8	189,6
82 Pb	—	—	—	240,5	231,0	—	—	—	196,1	—	195,3
83 Bi	—	—	—	248,2	238,8	234,6	—	—	—	202,7	201,9
90 Th	—	374,0	348,9	312,4	303,8	291,4	293,1	278,2	258,1	250,0	249,2
92 U	406,5	396,5	373,5	331,4	324,1	313,3	311,2	293,3	274,3	γ' 263,4; γ'' 262,9	262,5

Fortsetzung der Tabelle 20.

Element	M_1P_1	M_2O_4	β'	β''	β	α'	α''	α_1	α_2	M_3N_7	M_1N_5
66 Dy	—	—	—	—	97,74	—	—	—	—		—
67 Ho	—	—	—	102,2	101,9	—	—	99,58	—	—	—
68 Er	—	—	—	—	106,3	—	—	103,7	—	—	—
70 Yb	—	—	116,1	115,8	115,5	112,6	112,3	112,2	—	—	—
71 Lu	—	—	—	120,5	120,2	117,0	116,8	116,5	—	—	—
73 Ta	—	—	—	—	130,2	—	—	125,9	—	—	—
74 W	—	—	—	135,5	135,1	—	131,1	130,7	—	—	—
76 Os	—	—	—	146,2	145,7	—	141,1	140,6	—	132,4	—
77 Ir	—	—	—	151,6	151,2	—	146,4	145,8	—	136,8	113,7
78 Pt	—	—	—	157,2	156,6	—	151,2	150,8	—	—	—
79 Au	—	—	—	—	162,2	—	156,8	156,3	—	145,5	—
81 Tl	—	175,7	—	174,9	174,1	—	167,9	167,4	—	155,0	—
82 Pb	—	182,5	—	180,7	179,9	173,8	173,6	172,8	—	160,2	135,6
83 Bi	—	189,2	—	186,9	186,1	179,5		178,4	178,1	164,9	140,2
90 Th	242,8	240,4	232,4	232,1	231,8	222,3		220,9	220,4	199,4	173,7
92 U	259,3	255,8	247,3	β'' 246,5; β''' 246,3	245,7	—	234,6	233,6	232,9	210,6	184,9

Tabelle 21. Übersicht der $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte.

Element	M_5P_1	M_5O_3	M_4O_2	M_5N_5	M_4N_4	M_5N_6	M_3O_1	M_3O_5	M_4N_7	γ'	γ
71 Lu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11,59
73 Ta	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,03
74 W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,26	12,24
76 Os	—	—	—	13,81	13,57	—	—	—	12,53	12,70	12,68
77 Ir	—	—	—	14,15	13,82	—	—	—	—	—	12,89
78 Pt	—	—	—	14,38	—	—	—	—	—	—	13,11
79 Au	—	—	—	14,68	—	—	—	—	—	—	13,33
81 Tl	—	—	—	15,22	14,92	—	—	—	—	13,81	13,77
82 Pb	—	—	—	15,51	15,20	—	—	—	14,00	—	13,97
83 Bi	—	—	—	15,75	15,45	15,32	—	—	—	14,24	14,21
90 Th	—	19,36	18,68	17,67	17,43	17,07	17,12	16,68	16,07	15,81	15,79
92 U	20,16	19,91	19,33	18,20	18,00	17,70	17,64	17,11	16,56	γ' 16,23 γ'' 16,21	16,20

Fortsetzung der Tabelle 21.

Element	M_1P_1	M_2O_4	β'	β''	β	α'	α''	α_1	α_2	M_3N_7	M_1N_5
66 Dy	—	—	—	—	9,89	—	—	—	—	—	—
67 Ho	—	—	—	10,11	10,09	—	—	9,98	—	—	—
68 Er	—	—	—	—	10,31	—	—	10,19	—	—	—
70 Yb	—	—	10,77	10,76	10,75	10,61	10,60	10,59	—	—	—
71 Lu	—	—	—	10,98	10,96	10,82	10,81	10,80	—	—	—
73 Ta	—	—	—	—	11,41	—	—	11,22	—	—	—
74 W	—	—	—	11,64	11,62	—	11,45	11,43	—	—	—
76 Os	—	—	—	12,09	12,07	—	11,88	11,86	—	11,51	—
77 Ir	—	—	—	12,32	12,30	—	12,10	12,07	—	11,69	10,66
78 Pt	—	—	—	12,54	12,51	—	12,30	12,28	—	—	—
79 Au	—	—	—	—	12,73	—	12,52	12,50	—	12,06	—
81 Tl	—	13,26	—	13,22	13,20	—	12,96	12,94	—	12,45	—
82 Pb	—	13,51	—	13,44	13,41	13,18	13,17	13,15	—	12,66	11,64
83 Bi	—	13,75	—	13,66	13,65	13,40		13,36	13,34	12,84	11,84
90 Th	15,58	15,50	15,24	15,24	15,22	14,92		14,86	14,84	14,12	13,18
92 U	16,10	15,98	15,73	β'' 15,70 β''' 15,69	15,68	—	15,31	15,28	15,26	14,50	13,60

gleichzeitig, denn bei dem Elemente 65 Tb waren weder die α_1- noch die β-Linie zu sehen. Einige Linien, wie z. B. M_4N_7 und M_1N_5, treten mit Lücken auf. Diese Linien sind oberhalb Bi sehr schwach, so daß es sehr wohl möglich ist, daß die Intensität bei den Aufnahmen, wo diese Linien fehlen, nicht genügend groß gewesen sei. Die Lücken anderer Linien, wie z. B. M_4N_4, sind in den Tabellen aufgeklärt.

Alle die auf S. 74 aufgezählten, der Theorie nach zu erwartenden Linien, sind, wie ersichtlich, mit Ausnahme von M_2N_5, M_2N_6 und M_3N_4 hier beobachtet. Warum diese Linien fehlen, kann vielleicht nicht anders erklärt werden, als daß eben diese Linien allzu schwach sind, um gesehen werden zu können.

Nach der Stenströmschen Arbeit sind die M-Linien sehr breit und diffus. Die α_1, β- und γ-Linien sind sehr stark, aber nach der kurzwelligen Seite nimmt ihre Stärke langsam ab, bis sie mit der der allgemeinen Schwärzung zusammenfällt. Nach den langen Wellen sind sie aber besser abgegrenzt. Stenström hat mit einer Spaltbreite von 0,10 mm gearbeitet, also einer etwas kleineren als die hier benutzten. Vielleicht war sein Gipskristall etwas schlechter als der meinige. Jedoch habe ich gefunden, daß die genannten Linien zu beiden Seiten sehr gut definiert sind, und daß ihre Breite mäßig ist (vgl. die Photometerkurve 6a), jedenfalls nicht größer als etwa 0,2 mm. An der härteren Seite aber werden die Linien unmittelbar durch ein sehr breites Emissionsband, dessen Intensität immer geringer wird und welches deshalb in der allgemeinen Schwärzung verloren geht, fortgesetzt. Weil dieses Band viel weniger intensiv ist als die Hauptlinie, können beide sehr leicht beobachtet werden. In dem Bande treten Schwärzungsverdichtungen auf, die in den Tabellen mit gestrichenem α, β und γ bezeichnet sind. Diese Linien will ich als Funkenlinien deuten, weil sie einen für solche Linien charakteristischen Platz einnehmen [1]). Nach meiner Meinung stammt auch das Emissionsband von ähnlichen Ionisationsvorgängen ab, in denen die Funkenlinien ihren Ursprung haben. Wie erwähnt, wurden erstens Zucker und Gips verwendet. Dann konnte ich im Gebiete 92 U bis 74 W nur eine Funkenlinie, an der Seite der Hauptlinien und in dem Emissionsband gelegen, entdecken. Wenn ich aber später, um meine Hypothese zu prüfen, mit Kalkspat arbeitete, wurden außer den schon genannten Komponenten noch eine oder zwei andere angetroffen. Bei den Elementen Lu und Yb habe ich diese auch mit Gips be-

[1]) G. Wentzel, Ann. d. Phys. **66**, 437, 1921.



obachten können. Ob das Emissionsband mit diesen Satelliten vollständig aufgelöst wird, ist schwierig zu entscheiden, weil diese Linien sehr dicht aneinander liegen. Einige Platten sind photometriert und diese Kurven in der untenstehenden Figur reproduziert. Man sieht dort z. B. an Kurve 6 c, wie kompliziert die Linien sind. An Kurve 6 b tritt die β'' nicht deutlich zutage, an der Platte aber ist sie leicht ersichtlich. In der beigefügten Tafel sind einige von diesen Aufnahmen reproduziert.

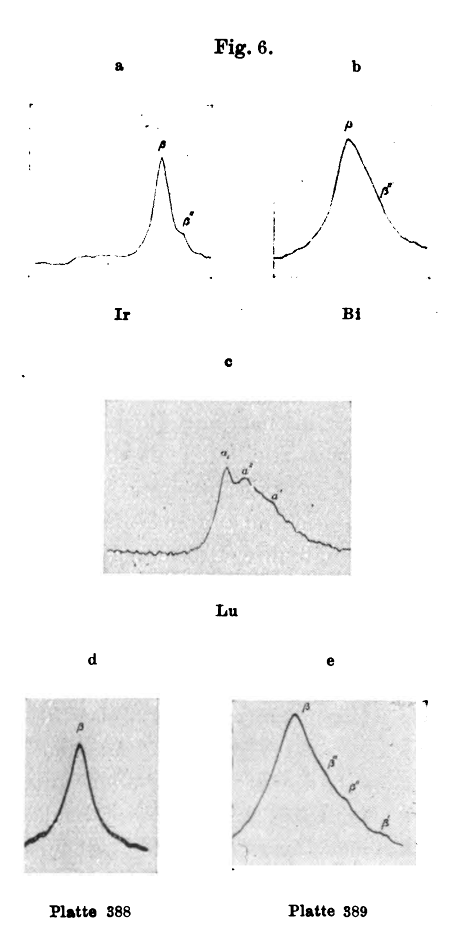


Fig. 6.

In der Tat sind von Stenström in seiner ersten Arbeit über die M-Reihe[1]) einige Komponenten der α-, β- und γ-Linien, die er dort mit α_2, β_2 und γ_2 bezeichnete, gefunden. Diese sind keine anderen als die hier gemessenen α'', β'' und γ'. Auch an mehreren von den Photometerkurven dieser Linien, die er in seiner Doktorarbeit veröffentlicht hat, sieht man diese Linien als Unstetigkeiten in der Schwärzungskurve angedeutet. Über die Entstehung dieser Schwärzungen gibt uns jedoch die Stenströmsche Arbeit keine klare Vorstellung. Stenström sagt nur, daß „je größere Intensität die Linien erhalten, desto breiter werden sie“. Er setzte die Linienbreite in Abhängigkeit nur von der Expositionsdauer und hat deshalb die $UM\alpha$-Linie mit verschiedenen Exponierungszeiten aufgenommen. Ich habe hier aber die Entstehungsverhältnisse dieser Funkenlinien nach dem Vorschlag von Siegbahn in anderer Hinsicht variiert. Nach der Wentzelschen Deutung solcher Linien werden sie von Atomen emittiert, die doppelte oder mehrfache

---

[1]) l. c.

Ionisation während des Strahlungsvorganges besitzen. Es ist demnach zu erwarten, daß diese Linien stärker und häufiger auftreten, wenn man die Elektronenbombardierung der Antikathode steigert. Dies kann entweder durch Erhöhung der Betriebsspannung oder vor allem durch Verkleinerung des Brennflecks geschehen. Nur einige vorläufige Versuche sind hier angestellt. Zwei verschiedene Eisenzylinder wurden zum Lenken des Elektronenbündels verwendet, der eine (I) hatte eine Öffnung von 10,6 mm Durchmesser, bei dem anderen (II) betrug der Durchmesser nur 5,1 mm. Leider war ich genötigt, bei dem zweiten mit einer sehr großen Spannung zu arbeiten, sonst wurden die Elektronen von dem Kraftfelde nicht eingefangen. Aber der Brennfleck wurde in diesem Falle vollkommen punktförmig. Wenn ich aber niedrige Spannung benutzte, bekam ich einen ganz kleinen Sättigungsstrom, so daß die Expositionsdauer sehr groß zu wählen war. Die β-Linien von Uran wurden in dieser Weise aufgenommen. Das verschiedene Aussehen der Platten geht aus der folgenden Tabelle 22 hervor, wie auch aus den Kurven in Fig. 6, wo die Platten 388 und 389 photometrisch dargestellt sind. Es muß aber zugegeben werden (wie auch an den Photometerkurven ersichtlich ist), daß die β-Linie im Photogramm 388 etwas schwächer ist als in 389. Auf den Platten 388 und 390 sind sie aber gleich stark. Die Versuche sind somit nicht völlig entscheidend, sondern müssen unter Versuchsanordnungen, mit denen man die Erregungsbedingungen besser fein regulieren kann, wiederholt werden.

Wie schon erwähnt, sind beinahe alle theoretischen Linien hier angetroffen. Die Richtigkeit der Kombinationsgesetze hat sich also auch hier bewährt. Dagegen muß hervorgehoben werden, wie es auch Coster früher getan hat, daß sie nur bei Übergängen zwischen verschiedenen Schalen gelten. Andere Elektronenverschiebungen scheinen unmöglich zu sein. Ich habe in dieser Hinsicht die Kombination $M_2 M_4$, welche beide Bedingungen erfüllt, geprüft. Eine entsprechende Linie ist gar nicht vorhanden.

Tabelle 22.

Platte	Zylinder	Spannung	Stromstärke	Expositionsdauer	Linien
388	I	10 kV	18 mA.	2 Std. 20 Min.	β
389	II	23	12	1 „ 10 „	$\beta\ \beta'\ \beta''\ \beta'''$
390	II	23	12	15 „	$\beta\ \beta''$

Es bleiben jetzt noch die Linien, von denen ich behaupte, daß sie aus den O- und P-Niveaus entstehen, zu erörtern, um ihre Bezeichnungen zu begründen. Wir bekommen dadurch auch einen,

jedoch unvollständigen Einblick in die Verhältnisse dieser Niveaus. Da das Kombinationsprinzip in anderen Fällen sich als stichhaltig erwiesen hat, sind wir wohl berechtigt, es auch hier gelten zu lassen. Der Kürze wegen mögen nur die Uranlinien jetzt besprochen werden. Wir beginnen am vorteilhaftesten mit den harten Linien.

1. Die Linie $\lambda = 2248$, $\nu/R = 406{,}5$ muß offenbar ihr Endniveau in M_5 haben. Wir benutzen hier und im folgenden die Werte der Niveauenergien, die in der schon zitierten Bohr-Costerschen Arbeit zusammengestellt sind. Das Anfangsniveau wird somit $\nu/R = 2{,}4$, was sicherlich ein P-Niveau ist.

2. Die Linie $\lambda = 2299$ gibt gleicherweise ein Anfangsniveau $\nu/R = 12{,}4$, das ein O-Niveau sein muß. Wir nehmen an, daß die O-Schale fünf Niveaus besitzt. Das hiesige O-Niveau kann dann nur O_3 oder O_4 sein.

3. Die dritte Linie $\lambda = 3107$ stammt entweder aus M_3, M_4 oder M_5. Eine Berechnung des Anfangsniveaus zeigt, daß die beiden letzten Fälle ausgeschlossen sind. Wir bekommen sodann ein O-Niveau mit $\nu/R = 23{,}9$. Dem Kombinationsprinzip nach ist diese Linie möglicherweise $M_3 O_1$, $M_3 O_2$ oder $M_3 O_5$. Da aber oben O_3 oder $O_4 = 12{,}4$ war, muß das hiesige O-Niveau O_5 sein.

Wir haben somit jetzt:

ein P-Niveau	2,4
O_3 oder O_4	12,4
und O_5	23,9.

4. Die Linie $\lambda = 2439$ kann sowohl mit M_4 als mit M_5 kombiniert werden. Wir bekommen hier zwei mögliche Anfangsniveaus, das eine $= 8{,}6$, welches O_2 sein muß, das andere $= 35{,}4$, was O_3 oder O_4 bedeutet. Das letzte ist aber unmöglich.

5. Die Linie $\lambda = 2927$ gestattet Kombination mit M_3, M_4 oder M_5. Die beiden letzten geben ν/R-Werte, die auf N-Niveaus zeigen, aber sie sind von den Bohr-Costerschen Werten zu weit entfernt, um wahrscheinlich sein zu können. Aus M_3 erhält man ein O-Niveau $= 6{,}0$. Dies muß O_1 oder O_2 sein.

6. Die Linie $\lambda = 3570$ muß an allen fünf M-Niveaus geprüft werden. Wie oben können aber nur M_1 und M_2 in Betracht gezogen werden. Diese geben zwei O-Niveaus, nämlich 5,2, das nach dem Kombinationsprinzip O_3 sein muß und deshalb nach dem obigen verworfen wird, und 18,2, das gleicherweise O_3 oder O_4 ist.

Wir können jetzt die O-Niveaus feststellen. Den O_3- und O_4-Niveaus kommen in 3. und 6. nur die Werte 12,4 und 18,2 zu. Hieraus und aus 4. und 5. finden wir für O_1 und O_2 nur 6,0 und 8,6.

7. Die Linie $\lambda = 3514$ gibt jetzt nur ein P-Niveau $\nu/R = 1{,}7$ und hat M_1 als Endniveau.

Die Linien von dieser Art sind aber nur bei wenigen Elementen gefunden. Die Schlußfolgerung ihrer Systematik ist deswegen nicht so fest begründet als wünschenswert wäre. (Dies gilt auch für ein paar andere M-Linien.) Die Elemente, die den entscheidenden Beweis liefern mögen, sind aber zu teuer, um in dieser Arbeit zur Verwendung kommen zu können. Nichtsdestoweniger habe ich hier in der folgenden Tabelle 23 die Werte ν/R der N-, O- und P-Niveaus aus den Messungen berechnet und zusammengestellt.

Tabelle 23. ν/R-Werte der N-, O- und P-Niveaus.

Niveau	92 U	90 Th	83 Bi	82 Pb	81 Tl	79 Au	78 Pt	74 W	73 Ta	71 Lu	70 Yb	68 Er	67 Ho	66 Dy
N_1	27,4	24,0	13,0	10,2	9,4	6,7	5,3	2,5	2,5	1,4	1,0	0,5	0,4	—
N_2	28,3	24,8	13,3	10,6	10,7?	7,1	5,7	2,7	2,6	1,5	1,3	1,0	1,1	0,6
N_3	54,7	48,8	32,1	30,7	29,6	25,2	26,2	17,6	16,1	15,0	—	—	—	—
N_4	58,0	50,6	34,8	31,3	31,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N_5	76,8	71,2	51,2	47,4	42,1	37,5	36,3	—	—	—	—	—	—	—
N_6	95,6	90,2	61,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N_7	107,2	98,6	69,1	65,8	64,2	57,3	—	—	—	—	—	—	—	—
O_1	6,0	4,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O_2	8,6	5,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O_3	12,4	7,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O_4	18,2	16,2	10,2	8,0	9,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O_5	23,9	19,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P_1	2,1	2,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Diese Zahlen sind also ziemlich unsicher. Sie können aber an der allerweichsten Röntgenserie geprüft werden. Ich habe deshalb hier eine Untersuchung von ihnen aufgenommen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden in dem nächstfolgenden Abschnitt mitgeteilt.

4. Untersuchungen in dem Gebiet der N-Reihe.

Man kann aus dem Vorhergehenden berechnen, daß sich die N-Reihe in einem Gebiet, das oberhalb einer Wellenlänge von 8 Å.-E. liegt, befinden muß. Die stärkste Linie, der eine Wellenlänge von etwa 42,2 Å.-E. zukommt, kann man jedoch mit den jetzigen Hilfsmitteln nicht erreichen.

Es ist viel Arbeit auf die Entdeckung dieser Serie verwendet. Aber erst nach der Konstruktion der neuen, überaus wirksamen Metallröntgenröhre von Siegbahn[1]) ist es im Lunder Institut gelungen,

[1]) l. c.

Strahlen, die wahrscheinlich dieser Reihe gehören, nachzuweisen[1]). Da aber die früher veröffentlichten Ergebnisse der Erforschung dieses Liniengebiets bei der Nachprüfung nicht ganz befriedigend erschienen, so habe ich die Untersuchung hier wiederholt. Dolejšek scheint mit sehr großer Spannung gearbeitet zu haben[2]). Nach meiner Meinung, die ich schon im vorigen Abschnitt ausgedrückt habe und die im nächsten näher klargelegt wird, werden dadurch härtere Linien in höheren Ordnungen sogar bis in die zehnten erregt. Ich habe deshalb hier niemals mehr als 14 kV, in den meisten Fällen nur 10 kV angewandt. Aus der Beziehung

$$e \cdot V = h \cdot \nu, \tag{5}$$

die für praktische Zwecke mit eingeführten Konstanten geschrieben wird,

$$V = \frac{12.3}{\lambda}, \tag{6}$$

wo λ in Å.-E. auszudrücken ist, erhellt, daß bei diesen kleinen Spannungen weder die L- noch die K-Reihen der schwersten Elemente erregt werden können. Auch höhere Ordnungen der Verunreinigungen sind unwahrscheinlich, wie geprüft ist. Aber die Expositionszeiten müssen dann ganz lang gewählt werden. Sie betrugen in dieser Arbeit $1^3/_4$ bis $3^1/_2$ Stunden.

Die Methode war dieselbe wie bei der Untersuchung der M-Reihe. Als Gitter wurde derselbe Gipskristall wie dort verwendet. Die Spaltweite betrug anfangs 0,12 mm. Nach der Aufnahme 145 wurde sie auf 0,305 mm vergrößert.

In den Tabellen 24 bis 26 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. Die Stärke dieser Linien steht an der Grenze des Beobachtbaren. Aus dem Niveauschema der Fig. 1 ist ersichtlich, daß hier nur einige von den möglichen Linien angetroffen sind, auch wenn man die allerweichsten, unzugänglichen N-Linien nicht in Betracht zieht. Dies trifft auch bei der Kombination M-O ein. Die allgemeinen Gesetze der Elektronenübergänge scheinen somit hier

[1]) V. Dolejšek, ZS. f. Phys. **10**, 129, 1922.

[2]) Für die unsicheren Linien von Dolejšek ist folgende Deutung möglich. Bei Uran: 8594 Zn $K(\alpha)_6$, 9876 U $(M_1 N_5)_2$, 10070 (der Wert 10080 ist offenbar ein Rechenfehler) Ca $K(\alpha)_3$, 12 702 Sr $L(\beta_3)_2$, 12 777 Sr $L(\beta_4)_2$; bei Thorium: 9310 Pb $M(\gamma)_?$, 11462 Ag $L(\beta_3)_3$, 11 543 W $L(\beta_1)_9$, 13 181 Cl $K(\beta)_3$, 13 255 W $L(\alpha)_9$; bei Wismut 13 040 Sn $L(\beta_6)_4$. — Es ist natürlich unmöglich, mit Sicherheit zu sagen, welche Linien von Verunreinigungen stammen, da man nichts über die angewandten Anodenmaterialien weiß. Jedenfalls habe ich vergebens mit der von mir benutzten kleineren Spannung nach den hier aufgezählten Linien gesucht. Jedoch habe ich unzweideutig in meinem Uranpräparat Ca und in meinem Thoriumpräparat Cl feststellen können.

Tabelle 24. Uran. Oxyd an Cu-Anode.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
137	$N_7 P_1$	35° 13,8′	− 1,5	34° 59,6′	8 691	104,8	10,24
139	$N_7 O_3$	39 36,3	− 1,4	39 23,1	9 619	94,75	9,72
146 a	$N_7 O_3$	39 36,3	− 1,3	39 24,1			
140	$N_6 O_2$	43 3,8	+ 1,4	43 17,0	10 385	87,72	9,36
147	$N_6 O_2$	43 28,8	− 1,4	43 15,7			
164	$N_5 P_3$	54 26,3	− 3,5	58 53,4	12 250	74,43	8,63
142	$N_5 O_1$	58 41,3	− 3,4	58 9,4	12 874	70,78	8,41
148	$N_5 O_1$	58 41,3	− 3,5	58 8,5			

Tabelle 25. Thorium. Oxyd an Cu-Anode.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
151	$N_7 P_1$	38° 38,8′	− 2,1	38° 19,1′	9 397	96,97	9,82
152	$N_7 O_3$	41 51,3	− 2,7	41 25,9	10 030	90,86	9,53
153	$N_6 O_2$	47 21,3	− 3,6	46 47,5	11 046	82,49	9,08
157	$N_5 P_3$	60 13,8	− 0,3	60 11,0	13 149	69,3	8,32
19	$N_5 O_1$	40 23,4	+ 2,4	40 46,0	13 805	66,01	8,11[1]

Tabelle 26. Wismut. Sulfid an Cu-Anode.

Platte	Linie	φ_i	a	φ	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
163	$N_7 P_1$	61° 6,3′	− 3,0	60° 38,1′	13 208	68,99	8,31

etwas eingeschränkt zu sein; die azimutalen Quantenzahlen müssen um Eins verschieden sein. Die *M*-*O*- und die *N*-Linien sind also von den Gesetzen geregelt:

$$\left.\begin{array}{ll} 1. & k \rightleftarrows k+1, \\ 2. & a \rightleftarrows b. \end{array}\right\} \tag{7}$$

Dies steht auch damit im Einklang, daß die übrigen Linien, die dem Übergang $k \rightleftarrows k$ entsprechen, der Erfahrung nach [2]) schwächer sind, als die Linien, die zu dem Übergang $k \rightleftarrows k+1$ gehören.

Tabelle 27. ν/R-Werte einiger *O*- und *P*-Niveaus.

Niveau	92 U	90 Th	83 Bi
O_1	6,0	5,2	—
O_2	7,9	7,5	—
O_3	12,4	7,7	—
P_1	2,4	1,6	0,1
P_3	2,4	1,9	—

[1]) Zucker als Gitter. Diese Röntgenlinie hat die größte, bisher gemessene Wellenlänge.

[2]) Coster, l. c.

Wenn wir jetzt aus diesen Messungen die Werte ν/R der angetroffenen O- und P-Niveaus berechnen, bekommen wir die Zusammenstellung in Tabelle 27. Die N-Werte sind aus der Tabelle 23 genommen.

Die Übereinstimmung mit Tabelle 23 kann natürlicherweise bei diesen schwierigen Messungen keine vollständige sein. Mit Ausnahme der O_2- und P-Niveaus bei Th muß sie aber als sehr befriedigend angesehen werden.

5. Prüfung der Braggschen Beziehung.

Alle Messungen von Wellenlängen der Röntgenstrahlen sind auf der Beziehung $n\lambda = 2d \sin\varphi$ begründet. Als Stenström[1]) aber dieses Gesetz benutzte, um aus höheren Ordnungen die Wellenlängen mit vergrößerter Präzision zu bestimmen, fand er, daß man z. B. bei Gips mit wachsendem n immer kleinere λ-Werte bekommt. Dies trifft auch bei Kalkspat zu, wie es von Siegbahn[2]) später bestätigt ist. Die Messungen von Stenström waren aber etwas ungenau, weil die Temperatureinflüsse nicht eliminiert wurden. Dies ist, wie Siegbahn zuerst gefunden hat, eine wichtige Bedingung, weil Gips einen ziemlich hohen Ausdehnungskoeffizienten $k = 0{,}000\,025$[3]) besitzt. Wir nehmen hier nach Siegbahn als Normaltemperatur 18,0° C an. Eine Bestimmung von φ hat bei einer Temperatur t den Wert φ_t gegeben, bei 18,0° hätte man einen Wert φ_{18} bekommen. Es ist jetzt die Aufgabe, aus φ_t den Wert φ_{18} zu ermitteln. In dem folgenden brauchen wir aber nur $\log\sin\varphi_{18}$. Wir haben dann aus der Braggschen Beziehung

$$n\lambda = 2\,d_{18} \sin\varphi_{18} \tag{8}$$

$$n\lambda = 2\,d_t \sin\varphi_t. \tag{9}$$

Wir können hier schreiben

$$d_t = d_{18}\,(1 + k\,.\,\varDelta t), \text{ wo} \tag{10}$$

$$\varDelta t = t - 18 \text{ ist,} \tag{11}$$

und erhalten unmittelbar

$$\log\sin\varphi_{18} = \log(1 + k\,.\,\varDelta t) + \log\sin\varphi_t. \tag{12}$$

Bei negativen $\varDelta t$:s können wir, wegen der Kleinheit der Größe $k^2(\varDelta t)^2$, $\log(1 - k\,.\,\varDelta t) = -\log(1 + k\,.\,\varDelta t)$ setzen.

In der Tabelle 28 ist der Korrektionsterm $\log(1 + k\,.\,\varDelta t)$ für $\varDelta t = -6{,}2°$ bis $\varDelta t = +6{,}2°$ ausgerechnet.

---

1) l. c.
2) l. c.
3) Landolt-Börnstein-Roth, 4. Aufl., 1912.

Die folgenden Messungen sind mit demselben Gipskristall ausgeführt, der in der vorhergehenden Untersuchung der M-Reihe erwähnt wurde. Ich habe früher eine Prüfung der Braggschen Beziehung publiziert[1]). Dort wurde aber ein anderes Kristallstück benutzt, das viel größer als das hier verwendete war. Dieser Kristall ist nur 2,6 cm lang und 1,0 cm hoch. Seine Fläche ist vollkommen glatt. Außerdem war es dort unmöglich, mehr als drei Ordnungen von vier Linien zu bekommen. Die jetzt gebrauchte Röhre ist der älteren viel überlegen, so daß die Ordnungszahl n weit gesteigert werden konnte. Und ferner, die Meßgenauigkeit ist bei dem neuen Spektrographen größer als bei dem vorigen. Aus allen diesen Gründen habe ich hier eine erneute Prüfung der Braggschen Beziehung vorgenommen.

Tabelle 28.

Δt	$\log(1+k\Delta t)$	Δt	$\log(1+k\Delta t)$	Δt	$\log(1+k\Delta t)$	Δt	$\log(1+k\Delta t)$
± 0,0	± 0,000 000 0	± 1,6	± 0,000 017 4	± 3,2	± 0,000 034 7	± 4,8	± 0,000 052 1
0,2	2 2	1,8	19 5	3,4	36 9	5,0	54 3
0,4	4 3	2,0	21 7	3,6	39 1	5,2	56 5
0,6	6 5	2,2	23 9	3,8	41 2	5,4	58 7
0,8	8 7	2,4	26 0	4,0	43 4	5,6	60 8
1,0	10 9	2,6	28 2	4,2	45 6	5,8	63 0
1,2	13 0	2,8	30 4	4,4	47 7	6,0	65 2
1,4	15 2	3,0	32 6	4,6	49 9	6,2	67 3

Die Temperatur im Spektrographen ist in derselben Weise wie in der oben genannten Arbeit genau bestimmt. Der Kristall ist während der Untersuchung dreimal weggenommen und von neuem einjustiert und jedesmal wurden übereinstimmende Werte von φ_{18} erhalten. Bei Ausmessung der Platten ist sorgfältig darauf geachtet, daß der größte bzw. kleinste Abstand wirklich angetroffen ist. Dies kann nur durch Messung an verschiedenen Höhenstufen der Platten geschehen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den folgenden Tabellen 29 bis 37 zusammengestellt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in den vorigen Tabellen 3 bis 18. Hier bedeutet D den Drehungswinkel der Kassette zwischen ihren beiden Lagen.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, habe ich Cu $K\alpha_1$ bis in achter und $WL\beta_1$ sogar in zehnter Ordnung aufnehmen können. Bei den höheren Ordnungen muß man aber eine sehr große Überspannung verwenden. An $WL(\beta_1)_{10}$ z. B. wurde ein erster Versuch mit 20 Kilovolt gemacht, aber eine einstündige Exposition gab nicht meßbare

[1]) l. c.

Tabelle 29. $WL\beta_1$.

Platte	n	t	D	a	φ_t	$\log \sin \varphi_{18}$	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$
216	1	21,0°	19° 15′	0,451	4° 50′ 52,1″	8,926 935 9–10	8,926 935 9–10
217	1	20,4	20 5	— 2,208	52,7	938 2	938 2
333	1	18,0	19 10	0,726	54,6	966 3	966 3
335	1	18,9	19 50	— 1,403	54,6	976 1	976 1
336	1	19,7	19 50	— 1,409	53,0	945 0	945 0
218	2	18,8	38 30	1,178	9 43 2,0	9,227 344 3	8,926 314 3
219	2	19,1	39 15	— 1,220	1,2	337 7	307 7
337	2	19,1	38 25	1,439	0,6	330 3	300 3
338	2	19,0	39 20	— 1,496	42 58,4	302 2	272 2
220	3	19,1	58 20	0,994	14 39 40,2	9,403 308 0	8,926 186 7
221	3	19,5	59 0	— 1,145	37,4	289 9	168 6
339	3	20,5	58 15	1,244	35,6	286 2	164 9
340	3	19,7	59 5	— 1,420	34,8	271 1	149 8
222	4	19,2	78 30	1,201	19 43 8,6	9,528 168 3	8,926 108 3
223	4	20,3	79 15	— 1,195	8,3	179 1	119 1
341	4	20,2	78 35	0,922	4,8	157 4	097 4
342	4	19,7	79 20	— 1,476	4,1	147 9	087 9
224	5	20,0	99 25	1,103	24 56 25,8	9,625 001 5	8,926 031 5
225	5	20,3	100 15	— 1,554	27,0	010 2	047 2
343	5	19,9	99 20	1,366	25,1	4 997 2	025 2
344	5	20,7	100 10	— 1,287	27,3	5 015 9	043 9
226	6	18,8	121 15	1,075	30 23 48,0	9,704 145 1	8,925 993 8
227	6	20,3	122 0	— 1,327	46,1	154 6	6 006 3
345	6	21,2	121 5	1,594	44,3	157 8	6 000 5
346	6	21,4	122 5	— 1,608	41,9	151 4	6 000 1
382	10	21,7	229 40	0,789	57 28 42,3	9,925 965 0	8,925 965 0
383	10	20,7	230 35	— 2,140	41,9	53 7	53 7

Tabelle 30. $CuK\alpha_1$.

Platte	n	t	D	a	φ_t	$\log \sin \varphi_{18}$	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$
228	1	20,5°	23° 5′	0,717	5° 49′ 37,1″	9,006 598 3–10	9,006 598 3–10
229	1	21,5	23 35	— 0,879	37,2	611 3	611 3
292	1	20,2	23 0	0,981	36,5	582 7	582 7
293	1	20,5	23 40	— 1,147	36,8	592 1	592 1
166	2	19,6	47 10	— 1,173	11 41 59,4	9,307 052 0	9,006 022 0
167	2	19,9	46 30	0,957	59,7	58 2	28 2
168	2	19,9	47 5	— 0,906	59,7	58 2	28 2
283	2	18,5	46 30	0,955	59,1	37 0	07 0
284	2	17,9	46 30	0,959	42 0,3	42 7	12 7
285	2	17,7	47 15	— 1,435	0,6	43 6	13 6
169	3	17,8	70 30	1,043	17 42 24,0	9,483 076 9	9,005 955 6
170	3	19,0	71 10	— 1,090	22,8	82 1	60 8
286	3	19,7	70 25	1,301	21,5	81 1	59 8
287	3	17,1	71 15	— 1,352	24,0	69 3	48 0
171	4	19,8	95 20	1,107	23 55 12,0	9,607 968 3	9,005 908 3
172	4	19,5	96 5	— 1,295	10,1	56 1	896 1
172a	4	19,0	96 5	— 1,284	13,1	64 9	904 9
288	4	18,8	95 15	1,382	14,6	69 8	909 8
289	4	19,7	96 10	— 1,558	11,0	62 5	902 5

Fortsetzung der Tabelle 30.

Platte	n	t	D	a	φ_t	log sin φ_{18}	log $\frac{\sin \varphi_{18}}{n}$
173	5	20,8°	121° 30′	0,958	30° 27′ 0,0″	9,704 855 2–10	9,005 885 2–10
174	5	19,4	122 15	— 1,418	5,4	59 3	89 3
290	5	20,0	121 25	1,225	0,3	47 6	77 6
291	5	18,7	122 10	— 1,151	5,7	52 8	82 8
175	6	21,9	149 30	0,990	37 27 9,0	9,784 019 9	9,005 868 6
176	6	20,9	150 25	— 1,925	12,6	18 9	67 6
294	6	20,1	149 25	1,261	10,4	04 2	52 9
295	6	20,7	150 15	— 1,402	9,9	09 3	58 0
177	7	22,4	180 20	1,319	45 11 11,7	9,850 942 4	9,005 844 4
178	7	23,8	181 15	— 1,614	10,1	54 3	56 3
296	7	20,7	180 25	1,060	13,8	28 3	30 3
297	7	18,7	181 10	— 1,301	23,5	26 9	28 9
179	8	17,9	216 30	0,640	54 10 30,3	9,908 917 7	9,005 827 7
180	8	19,0	217 15	— 1,767	27,0	24 6	34 6
298	8	18,7	216 20	1,163	27,8	22 6	32 6
299	8	19,5	217 25	— 2,306	25,1	27 2	37 2

Tabelle 31. Fe $K\beta_1$. Eisenblech an Cu-Anode gelötet.

Platte	n	t	D	a	φ_t	log sin φ_{18}	log $\frac{\sin \varphi_{18}}{n}$
181	1	20,4°	26° 15′	1,089	6° 38′ 51,9″	9,063 603 3–10	9,063 603 3–10
182	1	20,9	26 55	— 1,046	50,3	579 8	579 8
300	1	19,7	26 20	0,828	53,4	622 8	622 8
301	1	19,7	27 0	— 1,309	51,2	583 0	583 0
183	2	20,9	53 10	0,997	13 22 10,9	9,364 082 0	9,063 052 0
184	2	21,1	53 50	— 1,126	12,6	99 1	69 1
302	2	20,3	53 15	0,732	11,3	79 0	49 0
303	2	19,9	53 40	— 0,590	13,7	95 8	65 8
186	3	20,8	81 35	— 1,325	20 17 31,5	9,540 117 1	9,062 995 8
187	3	20,7	80 50	1,061	29,0	101 7	980 4
304	3	20,0	80 55	0,793	28,5	091 3	970 0
305	3	19,3	81 30	— 1,057	32,1	104 1	982 8
188	4	21,5	109 50	1,022	27 32 18,0	9,665 001 3	9,062 941 3
189	4	24,1	110 30	— 1,139	9,0	4 993 3	33 3
306	4	20,2	109 45	1,299	21,2	5 000 1	40 1
307	4	18,7	110 25	— 0,825	22,5	4 989 1	29 1
190	5	22,8	140 55	0,912	35 18 2,1	9,761 879 2	9,062 909 2
191	5	20,8	141 35	— 1,203	6,0	69 1	899 1
308	5	20,4	140 50	1,177	1,8	52 3	882 3
309	5	16,0	141 30	— 0,869	25,1	69 4	899 4

Anmerkung. Die dritten und fünften Ordnungen sind ganz schwach. Schon nach kurzer Zeit wurde von den Elektronen ein tiefes Loch in das Eisenblech gebohrt, dessen Ränder die Strahlenausbreitung verhinderten. Deshalb mußte das Blech sehr dünn gefeilt werden, aber dann drangen die Elektronen vollständig hindurch und die Fe-Strahlung wurde ganz schwach. Höhere Ordnungen als die fünfte konnten aus diesem Grunde nicht erhalten werden.

Tabelle 32. Fe $K\alpha_1$. Eisenblech an Cu-Anode gelötet.

Platte	n	t	D	a	φ_t	log sin φ_{18}	log $\frac{\sin \varphi_{18}}{n}$
250	1	18,6°	28°55′	1,317	7°19′ 56,1″	9,105 935 3–10	9,105 935 3–10
251	1	19,0	29 35	— 0,819	54,2	908 6	908 6
314	1	18,1	29 0	1,049	55,7	923 4	923 4
315	1	18,5	29 40	— 1,086	54,0	899 8	899 8
192	2	22,8	58 45	0,982	14 45 51,7	9,406 327 1	9,105 297 1
193	2	22,9	59 30	— 1,407	53,4	41 8	311 8
310	2	19,0	58 40	1,271	58,4	37 9	307 9
311	2	18,1	59 20	— 0,845	46 1,8	56 8	326 8
194	3	20,9	89 35	0,953	22 28 13,5	9,582 329 4	9,105 208 1
195	3	21,8	90 15	— 1,168	15,7	50 3	29 0
195a	3	23,8	90 20	— 1,449	11,7	51 8	30 5
196	3	24,0	89 30	1,210	10,9	49 9	28 6
312	3	17,3	89 25	1,522	24,0	43 8	22 5
313	3	18,2	90 20	— 1,419	20,1	33 7	12 4
197	4	24,1	122 20	0,616	30 37 53,6	9,707 223 5	9,105 163 5
198	4	24,4	123 5	— 1,778	53,9	27 9	67 9
316	4	16,0	122 10	1,250	38 22,4	38 0	78 0
317	4	18,0	123 0	— 1,442	14,1	20 2	60 2
199	5	22,8	158 5	0,493	39 33 33,9	9,804 108 4	9,105 138 4
200	5	23,8	158 50	— 1,909	32,0	114 5	44 5
318	5	18,3	157 55	1,065	45,2	088 4	18 4
319	5	19,3	158 40	— 1,346	40,7	087 7	17 7
201	6	25,7	199 5	0,773	49 49 52,8	9,883 261 7	9,105 110 4
202	6	21,4	199 55	— 1,779	50 23,8	69 5	118 2
320	6	19,8	199 0	1,143	22,2	49 7	098 4
321	6	19,4	199 50	— 1,511	24,2	48 9	097 6

Anm. Betreffs der Schwierigkeiten gilt auch hier was in voriger Tabelle angegeben wurde.

Tabelle 33. Va $K\alpha_1$. Vanadinsäure an Cu-Anode.

Platte	n	t	D	a	φ_t	log sin φ_{18}	log $\frac{\sin \varphi_{18}}{n}$
240	1	17,1°	37°30′	1,545	9°29′ 45,5″	9,217 417 0–10	9,217 417 0–10
241	1	18,0	38 15	— 0,854	44,3	11 7	11 7
357	1	20,3	37 40	1,006	43,5	26 6	26 6
358	1	20,2	38 20	— 1,126	42,6	14 2	14 2
242	2	18,7	76 35	1,287	19 14 47,7	9,518 040 0	9,217 010 0
243	2	20,0	77 20	— 1,118	44,9	37 3	07 3
359	2	21,2	76 30	1,532	41,7	31 0	01 0
360	2	21,6	77 25	— 1,417	36,0	27 3	216 971 0
244	3	20,1	118 5	1,302	29 37 21,9	9,694 002 0	9,216 880 7
245	3	20,6	118 50	— 1,098	20,6	4 002 6	81 3
361	3	21,3	118 0	1,548	16,4	3 994 7	73 4
362	3	21,8	118 55	— 1,382	15,5	3 996 8	75 5
246	4	19,3	164 35	0,929	41 13 6,8	9,818 855 4	9,216 795 4
247	4	19,6	165 25	— 1,730	7,5	60 4	800 4
263	4	22,0	164 30	1,136	12 50,1	44 5	784 5
364	4	22,1	165 20	— 1,526	50,0	45 4	785 4
248	5	20,2	221 35	0,640	55 26 45,5	9,915 735 9	9,216 765 9
249	5	17,2	222 20	— 1,694	27 2,6	42 6	72 6
365	5	18,8	221 25	1,199	26 53,0	31 6	61 6
366	5	20,3	222 15	— 1,517	37,5	25 3	55 3

Tabelle 34. Sc $K\alpha_1$. Sulfat an Cu-Anode.

Platte	n	t	D	a	φ_t	$\log \sin \varphi_{18}$	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$
259	1	19,7°	45°45′	1,027	11°31′ 4,5″	9,300 340 7–10	9,300 340 7–10
260	1	20,4	46 25	— 1,101	4,7	50 3	50 3
367	1	21,2	45 40	1,293	4,4	55 8	55 8
368	1	21,0	46 30	— 1,367	4,8	57 8	57 8
261	2	20,6	93 50	0,768	23 31 6,5	9,601 049 8	9,300 019 8
262	2	21,3	94 25	— 1,104	3,9	44 8	14 8
369	2	21,4	93 40	1,279	0,5	29 4	9,299 999 4
370	2	21,5	94 30	— 1,390	30 58,2	19 5	87 5
263	3	21,3	146 45	0,833	36 45 9,8	9,777 000 3	9,299 879 0
264	3	21,6	147 30	— 1,566	8,7	7 000 5	79 2
371	3	21,8	146 40	1,090	7,2	6 998 4	77 1
372	3	22,0	147 25	— 1,309	6,2	6 997 8	76 5
265	4	21,2	211 30	0,456	52 54 38,6	9,901 872 6	9,299 812 6
266	4	21,4	212 15	— 1,948	36,0	70 6	10 6
373	4	18,0	211 10	1,605	55 2,4	75 7	15 7
374	4	19,2	212 5	— 1,357	54 52,5	73 0	13 0

Tabelle 35. Sn $L\beta_1$. Metall an Cu-Anode geschmolzen.

Platte	n	t	D	a	φ_t	$\log \sin \varphi_{18}$	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$
203	1	17,7°	51°10′	1,172	12°53′ 0,3″	9,348 239 4–10	9,348 239 4–10
204	1	17,7	51 55	— 1,214	2,9	63 3	63 3
322	1	19,8	51 5	1,425	52 56,6	27 9	27 9
323	1	20,3	51 50	— 0,970	56,7	34 2	34 2
205	2	19,2	105 30	1,054	26 27 27,0	9,648 893 7	9,347 863 7
206	2	20,5	106 15	— 1,340	27,3	909 1	79 1
207	2	20,0	106 15	— 1,335	28,8	910 0	80 0
324	2	16,4	105 35	0,815	34,7	895 9	65 9
325	2	17,3	106 10	— 1,052	33,5	900 6	70 6
208	3	18,0	167 30	0,569	41 55 10,4	9,824 832 7	9,347 711 4
209	3	19,3	168 15	— 1,850	3,6	30 9	09 8
326	3	18,5	167 20	1,092	7,8	32 0	10 7
327	3	18,7	168 5	— 1,304	7,5	33 5	12 2

Tabelle 36. Sn $L\alpha_1$. Metall an Cu-Anode geschmolzen.

Platte	n	t	D	a	φ_t	$\log \sin \varphi_{18}$	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$
210	1	21,2°	54°30′	1,178	13°43′ 2,0″	9,375 021 5–10	9,375 021 5–10
211	1	20,5	55 15	— 1,217	2,0	5 013 9	5 013 9
328	1	20,0	54 35	0,899	42 58,4	4 977 7	4 977 7
329	1	20,1	55 10	— 0,955	43 0,9	5 000 1	5 000 1
212	2	21,1	112 50	0,949	28 16 57,5	9,675 648 3	9,374 618 3
213	2	21,0	113 35	— 1,442	58,7	52 0	22 0
330	2	19,7	112 45	1,228	17 1,1	47 2	17 2
331	2	20,2	113 30	— 1,176	16 58,5	42 5	12 5
214	3	20,3	180 50	0,922	45 16 49,8	9,851 625 7	9,374 504 4
215	3	20,4	181 35	— 1,479	48,2	23 4	502 1
332	3	20,4	180 40	1,447	47,9	22 8	501 5
333	3	20,4	181 40	— 1,749	47,1	21 1	499 8

Tabelle 37. $KK\alpha$. Sulfat an Cu-Anode.

Platte	n	t	D	a	φ_t	$\log \sin \varphi_{18}$	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$
269	1	17,8°	56°40′	1,299	14°16′ 6,2″	9,391 752 1–10	9,391 752 1–10
270	1	20,1	57 25	— 1,100	5,0	67 1	67 1
375	1	19,2	56 45	1,028	4,7	54 8	54 8
376	1	19,4	57 20	— 0,830	6,2	69 5	69 5
271	2	19,2	117 40	1,123	29 30 16,5	9,692 418 2	9,391 383 2
272	2	20,1	118 25	— 1,287	12,3	407 4	77 4
377	2	20,4	117 35	1,382	14,6	419 1	89 1
378	2	21,4	118 20	— 1,049	4,4	392 1	62 1
273	3	20,6	190 5	1,090	47 36 22,2	9,868 395 1	9,391 273 8
274	3	17,8	190 50	— 1,252	37,2	393 5	72 2
379	3	21,8	190 10	0,757	3,3	391 1	69 8
389	3	19,3	190 45	— 1,000	33,2	402 0	80 7

Linien. Nachdem die Spannung bis zu etwa 25 Kilovolt getrieben war, erhielt ich aber schon nach einer halben Stunde ein sehr gutes Spektrogramm. Daß es aber eben diese Linie sein muß, geht daraus hervor, daß sie, wenn ich die eine Hälfte der Platte mit einem 0,01 mm dicken Aluminiumblatt bedeckte, gleich stark an den beiden Teilen erschien. In der beigefügten Tafel ist diese Platte reproduziert.

Die schon erwähnten Untersuchungen sind mit einer Antikathode ausgeführt, die an ihrem Ende unter einem Winkel von etwa 45° abgestumpft ist. Man bekommt dann einen Brennfleck, der in der Richtung des Spaltes etwas ausgedehnt ist. Deshalb werden die Linien etwas gekrümmter und breiter, als wenn man einen punktförmigen Brennfleck verwendet. Um einen solchen so weit als möglich zu erreichen, sind die in der folgenden Tabelle mitgeteilten Messungen mit einer anderen Anode ausgeführt, die einen sehr kleinen Neigungswinkel gegen die Linie Brennfleck-Spalt besitzt. Die Übereinstimmung mit den vorigen Resultaten ist, wie ersichtlich, sehr gut.

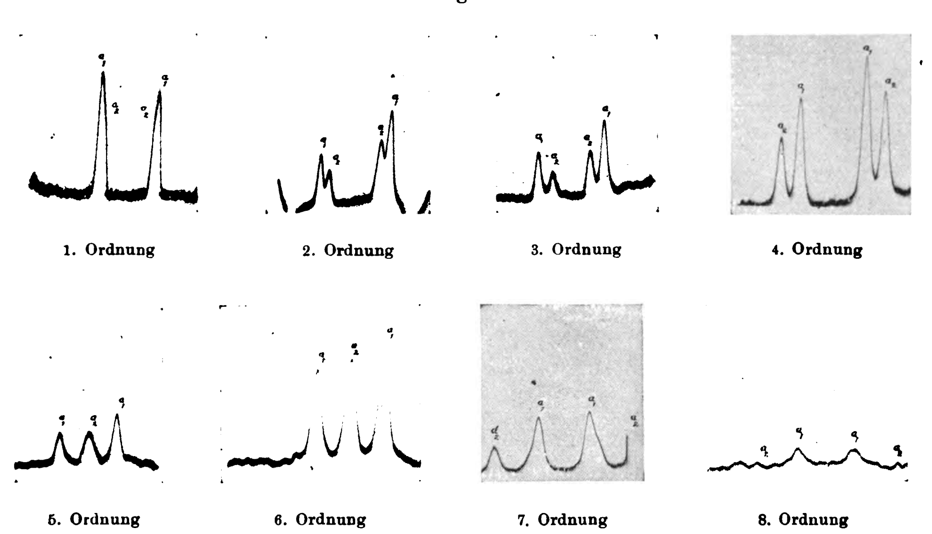
Tabelle 38. $Cu K\alpha_1$.

Platte	n	t	D	a	φ_t	$\log \sin \varphi_{18}$
397	1	17,2°	23° 0′	0,975	5°49′ 34,8″	9,006 515 1–10
398	1	18,4	23 40	— 1,157	33,6	03 4
399	2	17,3	46 30	0,966	11 42 2,2	9,307 055 5
400	2	17,3	47 5	— 0,897	2,2	55 5
401	3	17,5	70 30	1,045	17 42 24,6	9,483 077 7
402	3	17,5	71 5	— 0,823	23,1	67 8
403	4	18,2	95 20	1,109	23 55 12,6	9,607 953 8
404	4	18,2	96 5	— 1,283	13,3	571

Einige Ordnungen sind schwieriger zu bekommen als die anderen, was in dem Reflexionsvermögen des Kristalles seinen Grund haben muß.

Die Spektrogramme der dritten und fünften Ordnungen waren durchgehend schwächer als die der vierten bzw. sechsten Ordnungen. Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse bei Gips liegt, so viel ich weiß, noch nicht vor, wäre aber sehr interessant. In der Fig. 7 sind

Fig. 7.



1. Ordnung 2. Ordnung 3. Ordnung 4. Ordnung

5. Ordnung 6. Ordnung 7. Ordnung 8. Ordnung

einige Kupferaufnahmen photometriert. Die Expositionsintensitäten gehen aus Tabelle 39 hervor. Hier bedeutet V die Spannung in Kilovolt, I die Stromstärke in Milliampere und T die Expositionsdauer in Minuten. Auf den Platten 291 und 295, die beide Kreuzaufnahmen sind, sind die α_2-Linien zusammengefallen.

Tabelle 39.

Platte	Kurve	n	V	I	T
292	1	1	19	25	5
285	2	2	19	30	15
287	3	3	20	30	30
288	4	4	20	30	30
291	5	5	21	35	45
295	6	6	21	35	45
296	7	7	21	35	60
298	8	8	22	35	60

Die Breite der Linien wächst mit steigender Ordnungszahl. Um über diese Frage klar zu werden, ist die Linienbreite der Aufnahmen von Cu $K\alpha_1$ in den verschiedenen Ordnungen im Komparator aus-

gemessen. In der Tabelle 40 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Linienbreite steht in der b-Kolumne. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Verbreiterung ganz gering. Die Photometerkurven zeigen außerdem, daß die Verbreiterung nach beiden Seiten einer Linie stattgefunden hat. Dies ist sehr wichtig, denn daraus folgt, daß in jeder

Tabelle 40.

n	1	2	3	4	5	6	7
b	0,075	0,076	0,079	0,080	0,083	0,087	0,091

Ordnung das Intensitätsmaximum in der Mitte der Linien liegt. Die Ausbreitung kann deshalb keinen Einfluß auf die Abweichungen von der Braggschen Beziehung ausüben. Beim Ausmessen der Linienabstände im Komparator wird stets auf die Linienmitte eingestellt. Man muß jedoch vorsichtig sein, daß die Platten nicht überexponiert werden. An der beigefügten Tafel sind einige von diesen Präzisionsaufnahmen reproduziert.

Es mögen jetzt einige mögliche Ursachen dieser Abweichungen erörtert werden. In erster Linie könnte man fragen, ob nicht eine fehlerhafte Einjustierung des Kristalles in der Drehachse der einfache Grund sein könne. Wir wollen deshalb aus den Ziffern der Kupferaufnahmen die eventuelle Seitenverschiebung z des Kristalles berechnen. Es ist sehr leicht zu beweisen, daß diese z eine Linienverschiebung x an der Platte veranlaßt:

$$x = 2z\cos\varphi. \tag{14}$$

Bei einer Präzisionsmessung erster Ordnung bekommen wir somit einen Fehler in dem gemessenen Winkel φ_1, den wir mit $\Delta\varphi_1$ bezeichnen wollen. Es wird dabei

$$\Delta\varphi_1 = cz\cos\varphi_1. \tag{15}$$

Hier bedeutet, wie leicht eingesehen werden kann, die Konstante c

$$c = \frac{1}{r}, \tag{16}$$

wo r gleich dem Radius des Spektrographen ist.

Bei einer Aufnahme $n$ter Ordnung bekommen wir mit analogen Bezeichnungen

$$\Delta\varphi_n = cz\cos\varphi_n. \tag{17}$$

Es ist jetzt die Aufgabe, die z:s für verschiedene Ordnungen zu berechnen. Um dabei von λ und d frei zu werden, müssen wir

zwei Aufnahmen in erster und $n$ter Ordnung mit einander kombinieren. Wir erhalten also

$$\frac{\lambda}{2d} = \sin(\varphi_1 + \Delta\varphi_1) \tag{18}$$

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin(\varphi_n + \Delta\varphi_n). \tag{19}$$

Da jetzt $\Delta\varphi_1$ und $\Delta\varphi_n$ nur sehr klein sind, können wir setzen:

$$\sin\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_1 \qquad \cos\Delta\varphi_1 = 1,$$
$$\sin\Delta\varphi_n = \Delta\varphi_n \text{ und } \cos\Delta\varphi_n = 1.$$

Wir erhalten sodann aus (18) und (19):

$$n = \frac{\sin\varphi_n + \Delta\varphi_n \cdot \cos\varphi_n}{\sin\varphi_1 + \Delta\varphi_1 \cdot \cos\varphi_1} \tag{20}$$

oder mit Hilfe von (15) und (17)

$$n = \frac{\sin\varphi_n + c\,z\cos^2\varphi_n}{\sin\varphi_1 + c\,z\cos^2\varphi_1}. \tag{21}$$

Hieraus wird

$$c\,z = \frac{n\sin\varphi_1 - \sin\varphi_n}{\cos^2\varphi_n - n\cos^2\varphi_1} \tag{22}$$

oder zuletzt

$$c\,z = \frac{n\sin\varphi_1 - \sin\varphi_n}{n\sin^2\varphi_1 - \sin^2\varphi_n - (n-1)}. \tag{23}$$

In dieser Gleichung ist z in Millimeter auszudrücken. Durch Einsetzen von $n = 2, 3 \ldots 8$ erhalten wir für $c\,z$ und z folgende Werte:

$$\left.\begin{array}{ll} c\,z_{1,2} = -0{,}000262 & z_{1,2} = -0{,}0480 \\ c\,z_{1,3} = -0{,}000217 & z_{1,3} = -0{,}0397 \\ c\,z_{1,4} = -0{,}000204 & z_{1,4} = -0{,}0373 \\ c\,z_{1,5} = -0{,}000197 & z_{1,5} = -0{,}0361 \\ c\,z_{1,6} = -0{,}000193 & z_{1,6} = -0{,}0353 \\ c\,z_{1,7} = -0{,}000191 & z_{1,7} = -0{,}0349 \\ c\,z_{1,8} = -0{,}000188 & z_{1,8} = -0{,}0344 \end{array}\right\} \tag{24}$$

Das Minuszeichen von z gibt an, daß die Drehachse hinter der Kristallfläche steht. Alle Winkel φ_n sind somit zu groß. Wenn wir diese Rechnungen prüfen, erhalten wir z. B. bei der vierten Ordnung

$$\log\sin(\varphi_1 + \Delta\varphi_1) = 9{,}0057228 - 10$$
$$\log\sin(\varphi_4 + \Delta\varphi_4) = 9{,}0057226 - 10, \text{ da}$$
$$\varphi_1 = 5^0\,49'\,38{,}3'', \qquad \varphi_4 = 23^0\,55'\,15'',$$
$$\Delta\varphi_1 = -39{,}3'' \quad \text{und} \quad \Delta\varphi_4 = -42{,}1''.$$

Die Übereinstimmung ist vollständig.

Wir sind jetzt imstande, sagen zu können, daß diese Erklärung der Abweichungen von der Braggschen Beziehung unhaltbar ist. Denn erstens sind die Verschiebungen z in (24) ungemein groß, um möglich zu sein. Die Einjustierungsgenauigkeit ist viel größer. Ich teile hier eine Messungsreihe von einer solchen Einstellung mit. Die Ziffern sind Ablesungen in Millimetern an der Trommel des Kristalltisches.

0,630	0,630	0,630	0,632
33	34	30	—
34	32	33	—
31	32	31	—

Im Mittel 0,6317.

Der maximale Fehler der Einstellungen, vom Mittelwert gerechnet, beträgt somit nur 0,0023 mm.

Zweitens müssen natürlich die Werte der $z_{1,n}$ in (24), wenn diese Erklärung richtig wäre, konstant sein. Vielmehr ist hier ein Gang vorhanden, der weit über die möglichen Einstellungsfehler geht.

Nach einer anderen Meinung sind die Abweichungen dadurch zu erklären, daß die Strahlen in den Kristall eindringen und erst in einer gewissen Tiefe reflektiert werden. Diese Eindringungstiefen können wir nach einer Methode, die der vorigen ganz ähnlich ist, berechnen. Nur müssen wir jetzt annehmen, daß die geometrische Kristallfläche in der Drehachse liegt. Und wenn auch das nicht vollständig zutrifft, können nach dem Obigen die Einstellungsfehler nur so klein sein, daß sie die Schlußfolgerungen unten nicht beeinflussen können. In erster Ordnung bekommen wir eine Eindringungstiefe z_1 und in n ter eine z_n. Wir erhalten dann in derselben Weise wie früher

$$n = \frac{\sin \varphi_n + c z_n \cos^2 \varphi_n}{\sin \varphi_1 + c z_1 \cos^2 \varphi_1} \tag{25}$$

oder

$$c z_n = \frac{n \sin \varphi_1 - \sin \varphi_n + n c z_1 \cos^2 \varphi_1}{1 - \sin^2 \varphi_n}. \tag{25a}$$

Nun wissen wir nichts über die Größe der z_1. Aber wir können die kleinsten Werte der z_n aus (25a) berechnen, wenn wir $z_1 = 0$ setzen. Wir bekommen dann

$$\left.\begin{aligned} z_2 &= 0{,}0513, \quad z_3 = 0{,}0901, \quad z_4 = 0{,}1413, \quad z_5 = 0{,}2044, \\ z_6 &= 0{,}2983, \quad z_7 = 0{,}4547, \quad z_8 = 0{,}7601. \end{aligned}\right\} \tag{25b}$$

Es ist auf einmal klar, daß eine Welle, die bis zu einer Tiefe von solcher Größe eindringt, eine sehr verbreiterte Spektrallinie geben muß. Das Gegenteil ist aber hier beobachtet. Und noch mehr. Eine

Eindringungstiefe, z. B. $z_5 = 0{,}2044$, entspricht einem Wege s der Welle im Kristall

$$s = \frac{2 \,.\, 0{,}2044}{\sin 30^0\, 27'\, 2''} = 0{,}81 \text{ mm}.$$

Auf dieser Strecke muß der Strahl völlig absorbiert werden. Das habe ich experimentell bestätigt. Ein Gipsblatt von nur 0,45 mm Dicke läßt keine Spur von Cu $K\alpha_1$ bei rechtwinkliger Inzidenz hindurch.

Das ist auch leicht rechnerisch ermittelt, wenn wir in der Gleichung $I = I_0\, e^{-\mu \cdot s}$ die Werte von μ und s einsetzen. Es genügt hier, nur den Wert für Ca zu beachten. In der Literatur scheint jedoch dieses Element mit Cu-Strahlung nicht untersucht zu sein. Bei einer groben Annäherung können wir aber den Wert $\frac{\mu}{\varrho} = 41{,}4$ bei Mg benutzen[1]). Setzt man $\varrho = 1{,}6$ und $s = 0{,}081$, so wird $I = I_0\, e^{-5{,}4} = 0{,}0045\, I_0$. Wir müssen deshalb auch diesen Erklärungsversuch unbedingt von der Hand weisen.

Nach einer dritten Ansicht würden die Strahlen an einer höheren Ordnung ein wenig, aber jedesmal nur sehr wenig tiefer als von der niederen in den Kristall eindringen und reflektiert werden. Auch muß angenommen werden, daß die Gitterkonstante immer kleiner werde, je weiter die Atomebenen von der äußeren Fläche entfernt gelegen sind. Mit einem solchen Gitter aber ist es nach Ewald unmöglich, die nötige Interferenz zu bekommen. Außerdem ist es wahrscheinlich, daß die Ebenenabstände schon nach etwa 100 bis 200 Interferenzen, also in einer Eindringungstiefe von ungefähr $1 \,.\, 10^{-5}$ cm, gegen einen konstanten Wert konvergieren müssen. Aus diesen Gründen wird auch dieser Erklärungsversuch verworfen.

Anders steht es aber mit der Reflexionstheorie von P. P. Ewald[2]). Dieser führt zu einer allgemeinen Formel

$$\log \frac{\sin \varphi}{n} = \text{const} + \frac{A}{n^2}, \tag{26}$$

wo A eine Konstante sei. φ ist hier dieselbe Winkelgröße wie die meinige φ_{18}. Man kann diese Theorie nach einem Vorschlag von Ewald dadurch prüfen, daß man eine Linie in mindestens drei Ordnungen n, $n+1$, $n+2$ aufnimmt. Wir bekommen dann

$$\log \frac{\sin \varphi_n}{n} - \log \frac{\sin \varphi_{n+1}}{n+1} = A \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right], \tag{27}$$

$$\log \frac{\sin \varphi_{n+1}}{n+1} - \log \frac{\sin \varphi_{n+2}}{n+2} = A \left[\frac{1}{(n+1)^2} - \frac{1}{(n+2)^2}\right]. \tag{28}$$

---

[1]) Physique des Rayons X par R. Ledoux-Lebard et A. Dauvillier. Paris 1921. — [2]) Ann. d. Phys. **54**, 519, 1917; ZS. f. Phys. **2**, 332, 1920.

Wir wollen hier der Kürze wegen schreiben

$$\log \frac{\sin \varphi_n}{n} - \log \frac{\sin \varphi_m}{m} = \Delta_n^m. \tag{29}$$

Aus (27) und (28) erhalten wir

$$\frac{\Delta_n^{n+1}}{\Delta_{n+1}^{n+2}} = \frac{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}}{\frac{1}{(n+1)^2} - \frac{1}{(n+2)^2}}, \tag{30}$$

oder, wenn wir die linke Seite hier mit $q_{n+1,\ n+2}^{n,\ n+1}$ bezeichnen:

$$q_{m,\ m'}^{n,\ n'} = \frac{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}}{\frac{1}{m^2} - \frac{1}{m'^2}}. \tag{31}$$

Wir berechnen in der Tabelle 41 die Quotienten q für $n = 1$ 2...6.

Tabelle 41.

n	1	2	3	4	5	6
$q_{n+1,\ n+2}^{n,\ n+1}$	5,40	2,86	2,16	1,84	1,66	1,54

In den folgenden Tabellen 42 bis 50 sind die Mittelwerte von $\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$, aus den vorigen Tabellen 29 bis 37 genommen, die Δ:s und die q:s zusammengestellt.

Die Übereinstimmung zwischen den q:s der Versuche und denen der Theorie ist nicht sehr gut. Die von mir erhaltene $q_{2,\ 3}^{1,\ 2}$ scheint von der Wellenlänge abhängig zu sein, die übrigen sind sehr unregelmäßig. Man muß nun beachten, daß die relativen Fehler der Δ-Werte ungemein groß sind. Dies geht deutlich aus den Werten der $\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$ in den Tabellen 29 bis 37 hervor. Nimmt man aber, wie ich hier nur mit Vorbehalt tue, die Mittelwerte der ersten q:s in den Tabellen 42 bis 50, so bekommt man den Wert 4,84, der mit dem theoretischen sehr gut verträglich ist. Man darf also sagen, daß die experimentellen Ergebnisse der Theorie in großen Zügen entsprechen. Man kann dies noch besser sehen, wenn man die theoretischen und experimentellen Resultate graphisch veranschaulicht. In der Figur 8 sind einige experimentelle Kurven über die Beziehung zwischen n und $\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$ in b, c und d

Tabelle 42. W $L\beta_1$.

n	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$	$\Delta \cdot 10^7$	q
1	8,926 952 3–10	6537	
2	298 6	1311	4,99
3	167 5	643	2,04
4	103 2	670	0,96
5	036 2	353	1,90
6	000 9		
10	8,925 959 4		

Tabelle 43. Cu $K\alpha_1$.

n	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$	$\Delta \cdot 10^7$	q
1	9,006 596 1–10	5775	
2	6 018 6	625	9,24
3	5 956 1	518	1,21
4	5 904 3	206	2,52
5	5 883 7	219	0,94
6	5 861 8	218	1,00
7	5 840 0	70	3,11
8	5 833 0		

Tabelle 44. Fe $K\beta_1$

n	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$	$\Delta \cdot 10^7$	q
1	9,063 597 2–10	5382	
2	3 059 0	768	7,00
3	2 982 2	462	1,66
4	2 936 0	385	1,20
5	2 897 5		

Tabelle 45. Fe $K\alpha_1$.

n	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$	$\Delta \cdot 10^7$	q
1	9,105 916 8–10	6059	
2	310 9	891	6,81
3	221 8	544	1,64
4	167 4	376	1,45
5	129 8	236	1,59
6	106 2		

Tabelle 46. Va $K\alpha_1$.

n	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$	$\Delta \cdot 10^7$	q
1	9,217 417 4–10	4201	
2	216 997 3	1196	3,51
3	877 7	863	1,38
4	791 4	275	3,14
5	763 9		

Tabelle 47. Sc $K\alpha_1$

n	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$	$\Delta \cdot 10^7$	q
1	9,300 351 2–10	3453	
2	005 9	1279	2,70
3	299 878 0	650	1,97
4	813 0		

Tabelle 48. Sn $L\beta_1$.

n	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$	$\Delta \cdot 10^5$	q
1	9,348 241 2–10	3694	
2	347 871 8	1608	2,30
3	711 0		

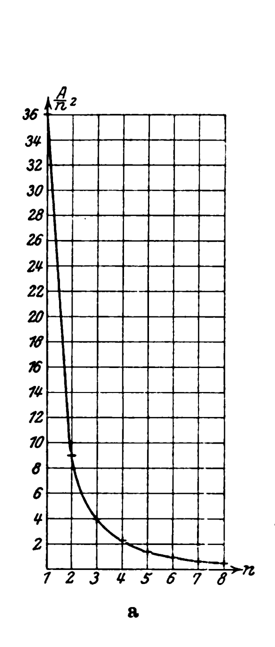
Tabelle 49. Sn $L\alpha_1$.

n	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$	$\Delta \cdot 10^7$	q
1	9,375 003 3–10	3858	
2	374 617 5	1155	3,34
3	502 0		

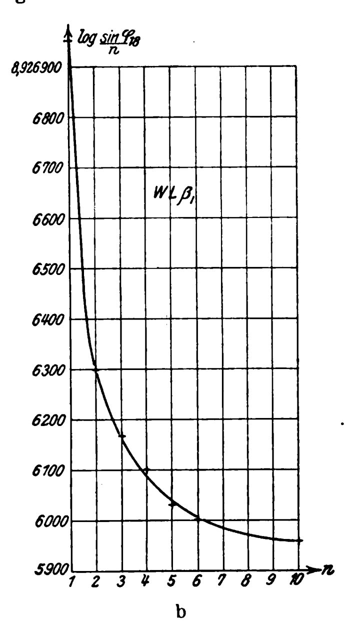
Tabelle 50. K $K\alpha_1$.

n	$\log \frac{\sin \varphi_{18}}{n}$	$\Delta \cdot 10^7$	q
1	9,391 760 9–10	3829	
2	378 0	1039	3,68
3	274 1		

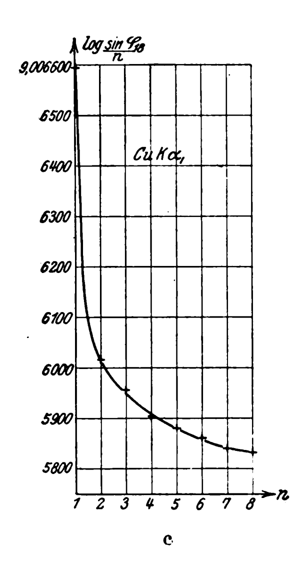
Fig. 8.


A/n²
36
34
32
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
1 2 3 4 5 6 7 8
n

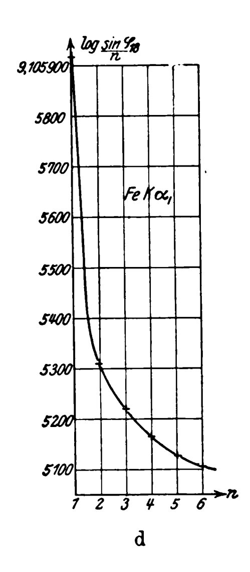
a


log sin φ18 / n
8,926900
6800
6700
6600
6500
6400
6300
6200
6100
6000
5900
W L β1
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
n

b


log sin φ18 / n
9,006600
6500
6400
6300
6200
6100
6000
5900
5800
Cu K α1
1 2 3 4 5 6 7 8
n

c


log sin φ18 / n
9,105900
5800
5700
5600
5500
5400
5300
5200
5100
Fe K α1
1 2 3 4 5 6
n

d

gezeichnet. Die Kurve 8 a stellt die von der Theorie verlangte Abhängigkeit dar. Die Kurven sind ganz ähnlich, doch scheinen die experimentellen nur etwas langsamer als die theoretischen ihren Grenzwerten nach rechts zuzustreben.

Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

1. Die M-Reihe ist näher untersucht worden. Die Komplexität der starken Linien ist nachgewiesen. Neue Linien sind gefunden und in die allgemeine Röntgensystematik eingeordnet. Die Gültigkeit des Kombinationsprinzips ist auch bei diesen Linien bestätigt. Einige N-, O und P-Niveaus können aus ihnen berechnet werden. Die erhaltenen $\frac{\nu}{R}$-Werte derselben stimmen mit denen von Coster-Bohr gut überein.

2. Einige N-Linien sind gemessen. Sie geben gute Bestätigung der vorigen Ergebnisse.

3. Die Abweichungen von der Braggschen Beziehung sind an Präsionsmessungen in hohen Ordnungen genau studiert. Ihre Existenz ist hier außer allen Zweifel gestellt. Die Ergebnisse derselben sind eingehend diskutiert, um über verschiedene Erklärungen der Abweichungen ein Urteil zu erhalten. Nur die Reflexionstheorie von Ewald ist mit den Messungen verträglich, und sie gibt in großen Zügen eine richtige Beschreibung des Verlaufs der Abweichungen.

Die vorliegenden Untersuchungen, welche im Sommer 1922 begonnen wurden, sind im Lunder physikalischen Institut ausgeführt. In erster Linie darf ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn meinen herzlichen Dank sagen. Er ist meine Stütze mit Rat und Tat gewesen, er hat mit mir in allen Schwierigkeiten der Arbeit und an der Freude ihres Fortschreitens teilgenommen. Durch seine Gefälligkeit ist diese Arbeit zustande gekommen. Ferner darf ich Herrn Assistenten Lic. Phil. Axel Lindh für seine freundliche Beihilfe herzlich danken. Meinem Freunde Mag. Phil. Carl Åborg danke ich für manche Dienste in sprachlichen Fragen.

Über den normalen und inversen photoelektrischen Effekt an submikroskopischen Teilchen.

Von **M. Hake** in Wien.

(Eingegangen am 6. März 1923.)

§ 1. Einleitung und historischer Überblick. Unter dem Einflusse geeigneter, hauptsächlich ultravioletter Strahlen werden die meisten Substanzen positiv elektrisch aufgeladen. Dieser von Hallwachs entdeckte photoelektrische Effekt (gewöhnlich als „Hallwachseffekt" bezeichnet) hat unipolaren Charakter. Die Versuchsanordnung von Hallwachs bestand bekanntlich darin[1]), „daß Licht einer Bogenlampe durch eine in einem großen geerdeten Metallschirm sitzende Gips- oder Quarzplatte hindurch eine Metallscheibe bestrahlte, welche am herausragenden Träger der Aluminiumblätter eines Elektroskops saß. Dieses wurde abwechselnd positiv und negativ geladen und der Lichtzugang durch Wegziehen einer sonst eingeschalteten Glimmerplatte bewirkt". Im Laufe der Untersuchung ergab sich, daß elektrisch neutrale Körper durch Bestrahlung positiv aufgeladen werden, negativ geladene ihre Ladung verlieren, während die Ladung der elektrisch positiven Körper unverändert bleibt. Diesen Effekt suchte man auf die Weise zu deuten, daß die vom Körper absorbierten ultravioletten Strahlen an ihn Energie abgeben, welche die negativen Elektronen aus dem Körper auslöst. Man hat in diesen Versuchen eine der Stützen für die Hypothese erblickt, daß die negative Elektrizität (aus Elektronen bestehend) frei beweglich das Metall verlasse, — die positive Elektrizität dagegen, mit Masse verbunden, nicht frei beweglich in der Materie zurückbleibe. Die photoelektrische Entladung wurde von Hallwachs und einer ganzen Reihe anderer Forscher[2]) an aus verschiedenen Substanzen hergestellten Platten unter-

---

[1]) Marx, Handbuch der Radiologie, 3. Bd.: Hallwachs, Lichtelektrizität, S. 248.

[2]) Hallwachs, l. c., Arbeitenverzeichnis, S. 537 und Marx, Anhang, Literatur zum Anhang, S. 587.

sucht. Im Laufe dieser Untersuchungen konnte unter anderem folgendes festgestellt werden:

1. Der Photoeffekt ist streng unipolar.

2. Die Stärke des lichtelektrischen Stromes hängt ab: a) von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit des bestrahlten Körpers; b) von der Natur und dem Druck des den bestrahlten Körper umgebenden Gases.

3. Die photoelektrische Empfindlichkeit ist bei verschiedenen Substanzen verschieden, und zwar sind die elektropositiven die empfindlicheren.

4. Bei Anwendung der üblichen Methoden zeigen verschiedene Substanzen nur dann Lichtelektrizität, wenn sie genügend leitend sind. Nichtleiter zeigen sich lichtelektrisch empfindlich, „falls nur an der Oberfläche noch genügend Leitvermögen vorhanden ist, um eine Übertragung der geförderten Elektrizität an das Elektrometer zu ermöglichen[1]".

5. Die Stärke des lichtelektrischen Stromes ist der Menge der von der betreffenden Substanz absorbierten ultravioletten Strahlen proportional.

Von den untersuchten Nichtleitern zeigte Wasser[2]), das für ultraviolette Strahlen durchlässig ist, und Terpentinöl[3]) keinen Photoeffekt, wie überhaupt die Dielektrika[4]) nur sehr wenig empfindlich waren.

Der Einfluß des umgebenden Gases wurde von vielen Seiten untersucht, man gelangte jedoch zu keiner einheitlichen Anschauung. Es ließ sich nur feststellen, daß das Gas bei den lichtelektrischen Erscheinungen an Metallen und anderen photoelektrisch empfindlichen Substanzen wesentlich mitwirkt [in die Oberfläche der Substanz eingedrungenes Gas, Oberflächenschicht, halbchemische Prozesse u. a.[5])]. Die lichtelektrische Entladung hängt sowohl von der Natur (Dichte, Dielektrizitätskonstante u. a.), als auch vom Druck und der Temperatur des die bestrahlte Substanz umgebenden Gases ab.

Die bisher erwähnten Untersuchungen wurden an molarem Material ausgeführt. Das Abgehen von Elektrizität wurde bei den bisherigen Methoden mit einem Elektroskop oder Elektrometer gemessen (Empfindlichkeit 10^{-6} elektrostatische Einheiten). Es war naheliegend, die Ehrenhaftsche Methode, mit der es bekanntlich gelingt, in einem homogenen Kondensatorfelde einen sehr kleinen Probekörper als Meßinstrument für viel kleinere Elektrizitätsmengen zu verwenden,

---

1) l. c., S. 262.

2) E. Bichat u. R. Blondlot, C. R. **106**, 1349—1351; Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, 3. Bd.: Schweidler, Photoelektrizität, S. 138.

3) Hallwachs, l. c., S. 274.

4) l. c., S. 432.

5) l. c., § 34, Nachtrag § 45, S. 571.

auch auf die Photoelektrizität anzuwenden. Dies geschah durch Joffe[1]). Er erzeugte Teilchen durch einen in sauerstofffreiem N oder in He zwischen Cu- oder Zn-Elektroden brennenden Lichtbogen oder durch mechanisches Zerstäuben von Zinkamalgam in Stickstoff und untersuchte sie nach der Kondensatormethode. Als ultraviolette Strahlungsquelle diente eine Quarzquecksilberlampe, deren Licht spektral zerlegt wurde. Das ultraviolette Lichtbündel war im Kondensator so geführt, daß es die Kondensatorplatten nicht streifte. Wenn nämlich die Kondensatorplatten bestrahlt wurden, ließ sich die Ladung des Teilchens auf Null herabbringen oder in eine negative überführen[2]). Fast gleichzeitig haben Edgar Meyer und Walter Gerlach[3]) ihre in einem Kondensator jener Größe, wie ihn Millikan verwendete, gewonnenen Versuche über den Photoeffekt veröffentlicht. Der Radius der von ihnen untersuchten Cu- und Ag-Teilchen betrug (nach dem Stokesschen Gesetze berechnet) $1 . 10^{-5}$ bis $14 . 10^{-5}$ cm. Die qualitativen Ergebnisse der Versuche von Joffe, Edgar Meyer und Walter Gerlach stimmen mit den Hallwachsschen Resultaten (an molarem Material) und mit den bisherigen theoretischen Anschauungen überein. Sie ergaben, daß nur negative Ladung aus dem Probekörper ausgelöst werden kann.

Anläßlich einer anderen die Elektronenfrage betreffenden Untersuchung bestrahlte Luchsinger[4]) durch Erhitzen erzeugte Paraffinteilchen in einem Kondensator und fand, daß dieselben negativ aufgeladen wurden, was nur durch Verlust von positiver Elektrizität erklärt werden kann. Der beobachtete Effekt wurde weder durch Emission von Elektronen durch die Kondensatorplatten, noch durch Ionisation der Luft verursacht. Die Bestrahlung der Kondensatorplatten mit ultraviolettem Licht blieb ohne Einfluß. Die Kontrollversuche mit metallischen Probekörpern zeigten selten negative Ladung, die von den Photoionen des Kondensators herrühren konnten.

Anläßlich der die Elektronenfrage betreffenden Untersuchungen wurde im Ehrenhaftschen Laboratorium in Wien bei Durchstrahlung eines Kondensators, in dem sehr viele Selen-Probekörper suspendiert waren, mit konzentriertem ultravioletten Licht durch Quarzobjektiv beobachtet, daß die Probekörper positive Ladung abgaben; diesen Effekt haben später auch R. Baer und F. Luchsinger[5]) angegeben.

---

[1]) A. Joffe, Münchener Ber. 1913; Hallwachs, l. c., § 24 A.

[2]) Hallwachs, l. c., S. 508.

[3]) E. Meyer u. W. Gerlach, Arch. sc. phys. et nat. **35**, 398—400, 1914.

[4]) F. Luchsinger, Sur une anomalie photo-electrique de la paraffine. Arch. sc. phys. et nat. **1**, 544, 1919.

[5]) R. Bär u. F. Luchsinger, Phys. ZS. **22**, 227, 1921.

§ 2. Versuchsanordnung. Diese Sachlage macht also im Nachfolgenden Untersuchungen an submikroskopischen Teilchen verschiedener Substanzen, und zwar sowohl an Metallen, als auch an Dielektricis notwendig, zu welchen mich Professor Ehrenhaft angeregt hat [1]). Es wird dabei eine Ehrenhaftsche Versuchsanordnung [2]) verwendet. Als Lichtquelle für die Beleuchtung des Teilchens dient eine Bogenlampe, als ultraviolette Strahlungsquelle eine von allen Seiten abgeschirmte 110-Volt-Quarz-Hg-Dampflampe, deren Strahlung durch eine Blende, ein Quarzobjektiv (Zeiss, Brennweite 6 mm, Apertur 0,35; 275 $\mu\mu$) und ein Quarzfenster aus geschmolzenem amorphen Quarz in einen Ehrenhaftschen Kondensator gelangt. Die zu untersuchenden Probekörper werden in einem Kugelrohr aus Quarzglas nach der Verdampfungs- und Kondensationsmethode [3]) erzeugt.

§ 3. a) Versuche in Luft. Es wurden zuerst Untersuchungen in getrockneter staubfreier Luft ausgeführt. Da Metalle, in Luft erhitzt, oxydieren, konnten nur Nichtmetalle beobachtet werden. Der Vorgang bei der Untersuchung war der folgende: Viele von den durch Verdampfen und Kondensieren erzeugten Teilchen sind bereits geladen, sie werden durch Anlegen einer entsprechenden Spannung an die Kondensatorplatten, ebenso wie die eventuellen unsichtbaren freien elektrischen Ladungen aus dem Raum zwischen den Platten entfernt. Die restlichen ungeladenen Teilchen werden sodann durch Öffnen der Blende mit der Quecksilberlampe durch das Quarzfenster hindurch bestrahlt. Die auf diese Weise aufgeladenen Probekörper bewegen sich zur positiven bzw. negativen Kondensatorplatte, je nachdem sie negativ bzw. positiv geladen wurden. Die nicht geladenen Teilchen reagieren auf das Feld nicht und fallen langsam herunter. Als photoelektrisch normal wird im folgenden diejenige Substanz bezeichnet, die durch Bestrahlen positiv, als invers diejenige, die negativ aufgeladen wird.

Über die Ergebnisse der Untersuchung des Photoeffektes bei verschiedenen Substanzen in trockener, staubfreier Luft siehe Tabelle § 9.

Bemerkenswert bei dieser ersten Reihe von Untersuchungen sind folgende Tatsachen:

---

[1]) Der Gang der Untersuchung wurde vom Institutsvorstand und von der Assistentin Dr. Anna Maria Schirmann geleitet.

[2]) F. Ehrenhaft, Anzeiger d. Wien. Akad. d. Wiss. Nr. 7, 4. März 1909; Wiener Ber. **119** [2a], 815, 1910; Über die Quanten der Elektrizität, Wiener Ber. 1914; Über die Teilbarkeit der Elektrizität, Ann. d. Phys. **56**, 1918; F. Ehrenhaft und D. K. Konstantinowsky, Radioaktivität und Elektrizität, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920.

[3]) M. A. Schirmann, Phys. ZS. **23**, 442, 1922.



1. Sehr kleine Teilchen von Selen und anderen Substanzen werden auch nach minutenlanger Bestrahlung mit der Quecksilberlampe nicht aufgeladen.

2. Selen und Tellur, die bekanntlich in mehreren Modifikationen vorkommen, zeigen in Luft normalen und inversen Photoeffekt.

3. Terpentinöl, das als molares Material untersucht, unempfindlich war, ist auch als feiner Nebel unempfindlich.

4. Wassertröpfchen, die an Kondensationskerne gebunden sind, sind photoelektrisch invers.

5. Terpentinruß, der durch Verbrennen von Terpentinöl erzeugt wird, zeigt normalen Photoeffekt.

6. Bei manchen Substanzen müssen die Probekörper minutenlang mit der Quecksilberlampe bestrahlt werden, ehe sie aufgeladen werden, manche bleiben sogar nach minutenlanger Bestrahlung überhaupt ungeladen.

b) Ionisierungsversuch in Luft. Die bisherigen Versuche wurden so angestellt, daß das elektrische Feld vor dem Öffnen der Blende an die Kondensatorplatten gelegt wurde und erst dann die im Kondensator befindlichen Teilchen durch Öffnen der Blende mit der Quecksilberlampe bestrahlt wurden. Dadurch sollten die durch ultraviolette Strahlen im umgebenden Gas eventuell erzeugten Ionen sofort an die Platten gezogen werden, um die Ionisierung der Teilchen durch das Gas auszuschließen. Um sich jedoch Klarheit darüber zu verschaffen, ob das Gas im Kondensator durch ultraviolette Strahlen dieser Wellenlänge überhaupt ionisiert wird oder nicht, wurde folgender Versuch ausgeführt: Ungeladene Probekörper irgend einer Substanz, die nach Bestrahlung bei angelegtem elektrischen Felde erfahrungsgemäß durchweg unipolaren (normalen oder inversen) Effekt zeigten, wurden ohne angelegtes elektrisches Feld mit der Quecksilberlampe längere Zeit bestrahlt, dann wurde mit der Bestrahlung ausgesetzt und später erst das Feld angelegt. Dadurch sollte bewirkt werden, daß die im Gas (Luft) erzeugten Ionen einen Teil der Teilchen durch Zusammenstoß aufladen — es müßten also positiv und negativ geladene Probekörper beobachtet werden können. Der Versuch ergab jedoch, daß alle Teilchen in trockener, staubfreier Luft denselben unipolaren Effekt zeigten. Daraus muß also geschlossen werden, daß trockene, staubfreie Luft durch Strahlen der Wellenlänge $\backsim 250\ \mu\mu$ nicht ionisiert wird.

Es wurde ferner folgender Versuch gemacht: Die Kondensatorplatten wurden so auseinandergeschoben, daß das Strahlenbündel der Quecksilberlampe sie nicht streifte, und dann wurden Teilchen irgend einer Substanz, die nur normalen Effekt zeigt, bestrahlt. Hierauf

wurde der Versuch bei kleinem Plattenabstande, so daß das ultraviolette Licht die Platten bestrahlte, mit derselben Substanz wiederholt. Im Gegensatze zu Joffe und in Übereinstimmung mit dem Ergebnisse von Luchsinger wurde jedoch kein Einfluß der bestrahlten Platten beobachtet — die Teilchen wurden auch unter diesen Umständen nur positiv aufgeladen. Es ergibt sich also, daß die durch die eventuell bestrahlten Kondensatorplatten emittierten Ladungen bei vorliegenden Versuchen keine Rolle gespielt haben.

§ 4. a) Versuche in Stickstoff. Um den Photoeffekt auch an verschiedenen Metallen beobachten zu können, mußten sie in N_2 erhitzt und beobachtet werden. Es wurde daher technisch erzeugter Stickstoff (in Bombe) in konzentrierter H_2SO_4, Natronkalk, Glaswolle, P_2O_5, KOH und Cu-Ofen von Staub, Feuchtigkeit, CO_2 und O_2 gereinigt. Außer den Metallen wurden in N_2 auch verschiedene Dielektrika untersucht.

Über den beobachteten photoelektrischen Effekt bei den untersuchten Substanzen siehe Tabelle § 9.

Bei dieser zweiten Reihe von Untersuchungen sind folgende Tatsachen als bemerkenswert zu verzeichnen:

1. Terpentinöl, das in Luft unempfindlich war, zeigt in N_2 inversen Photoeffekt.

2. Die Zahl der negativ aufgeladenen Selen-, Tellur- und Kolophoniumteilchen ist in N_2 größer als in Luft (Kolophonium in N_2 nur invers), diejenige der Jodteilchen kleiner (die Mehrzahl invers, weniger normal).

3. Die Dielektrika Paraffin, Schwefel, Paraffinöl und Glycerin sind in beiden Gasen (Luft und N_2) lichtelektrisch invers.

4. Von den Metallen sind Hg, Zn und Cu lichtelektrisch normal, Bi invers, Al meistens invers, selten normal, Sb und Sn normal und invers.

Der früher erwähnte Ionisierungsversuch (§ 3 b), der den Zweck hatte, festzustellen, ob das die Probekörper umgebende Gas von ultravioletten Strahlen ($\lambda \backsim 250\,\mu\mu$) ionisiert wird und die Teilchen auch dadurch aufgeladen werden, wurde auch in N_2 ausgeführt. Stickstoff wird bei Bestrahlung mit der Quecksilberlampe nicht ionisiert, wie nach dem bei Bestrahlung von Luft erhaltenen Resultat zu erwarten war.

b) Umladungen in Stickstoff. Bei den Untersuchungen in N_2 wurde auch folgendes beobachtet:

1. Durch Erhitzen oder ultraviolette Strahlen positiv aufgeladene Teilchen (Au, Ag, Hg, Cu, Bi, Se, J) ändern bei Bestrahlung mit der Quecksilberlampe ihre Ladung nicht.



2. Manche von den durch Erhitzen oder ultraviolette Strahlen negativ aufgeladenen Metallteilchen verlieren durch Bestrahlung mit der Hg-Lampe ihre Ladung gänzlich.

3. Teilchen verschiedener Dielektrika und Halbleiter ändern nach Bestrahlung mit der Quecksilberlampe ihre negative Ladung nicht.

Nach den bisherigen Anschauungen müßte man bei den Körpern, die sich lichtelektrisch invers verhalten, erwägen, ob diese nicht, da sie keine freien Elektronen haben, infolge Elektronenaffinität, Elektronen irgendwo aus der Umgebung ansaugen. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, da erstens das umgebende Gas von ultravioletten Strahlen dieser Wellenlänge nicht ionisiert wird, und zweitens die positiv geladenen Teilchen, bei denen das Ansaugen von Elektronen aus dem Gas viel wahrscheinlicher sein sollte, nicht umgeladen werden. Der inverse Photoeffekt kann also nur durch Abgehen von positiver Elektrizität erklärt werden.

§ 5. Versuche in Kohlensäure. Im Laufe der Untersuchung (§ 3 bis 4) zeigte es sich also, daß das umgebende Gas beim Photoeffekt eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Um dessen Einfluß feststellen zu können, mußten die bisher untersuchten Substanzen in verschiedenen Gasen mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden. Sie wurden zuerst in CO_2, dann in H_2, endlich die nicht oxydierenden Substanzen in O_2 untersucht.

Die Ergebnisse in CO_2 (in Bombe, getrocknet durch konzentrierte H_2SO_4 und P_2O_5, gereinigt durch Glaswolle), die von den Untersuchungen des Photoeffekts in Gasen an submikroskopischen Teilchen vielleicht die merkwürdigsten sind, sind in der Tabelle § 9 zusammengestellt.

Auffallend bei den Untersuchungen in CO_2[1]) ist folgendes:

1. Die Zahl der positiv aufgeladenen Teilchen wird sehr gering, viele Substanzen sind nur invers.

2. Die wenigen positiv geladenen Te-, Hg- und Zn-Teilchen sind meistens große (10^{-4} bis 10^{-5} cm).

3. Bi zeigt trotzdem nur normalen Photoeffekt.

4. Die lichtelektrische Empfindlichkeit der Probekörper scheint viel kleiner zu sein als in Luft und in N_2. So wurde z. B. festgestellt, daß Zn-Teilchen, die in N_2 sogar durch das bis 365 $\mu\mu$ von den Glaslinsen und dem Glasfenster des Kondensators durchgelassene Licht der Bogenlampe photoelektrisch aufgeladen werden, in CO_2

---

[1]) Al, Cu und Sb konnten in CO_2 nicht untersucht werden, da CO_2 bei 445° in CO und O zersetzt wird, während die Schmelzpunkte der erwähnten Metalle viel höher liegen.

erst nach minutenlanger Bestrahlung mit der Quecksilberlampe aufgeladen werden. Diese Tatsache steht im Gegensatze zu dem Ergebnisse der Untersuchungen an molarem Material [1]).

Beim Ionisierungsversuch in CO_2 werden manche Probekörper irgend einer Substanz, die sonst nur inversen Photoeffekt zeigt, positiv aufgeladen. Das ist auch erklärlich und ist nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten, denn CO_2 gehört zu denjenigen Gasen, die vom „Intraquarzviolett", also von ultravioletten Strahlen, deren Wellenlänge $> 180\,\mu\mu$ ist, ionisiert werden, während dies bei N_2 und O_2 erst beim „Schumannviolett" (120 bis $180\,\mu\mu$) der Fall ist [2]).

§ 6. **Versuche in Wasserstoff.** In chemisch erzeugtem H_2 (Kippscher Apparat, getrocknet und gereinigt durch H_2SO_4, P_2O_5, Glaswolle) zeigten die Versuche das in der Tabelle § 9 mitgeteilte Ergebnis.

Von den in H_2 untersuchten Substanzen [3]) zeigen:

1. Dielektrika (außer Kolophonium) und Tellur inversen Photoeffekt,

2. Metalle und Selen und Kolophonium normalen und inversen Photoeffekt.

Der Versuch, den im Kondensator befindlichen Wasserstoff durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen zu ionisieren und dadurch die Teilchen aufzuladen, zeigte in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen über die Ionisierung von Gasen durch ultraviolette Strahlen keinen Erfolg.

§ 7. **Versuche in Sauerstoff.** Der Sauerstoff wurde chemisch durch Erhitzen von $K_2Cr_2O_7$ und konzentrierter H_2SO_4 erzeugt. Es konnten nur nicht oxydierbare Substanzen untersucht werden. Das Ergebnis der Untersuchung ist in Tabelle § 9 mitgeteilt.

Im besonderen wäre aus diesen Untersuchungen in O_2 zu erwähnen:

1. Der Sauerstoff verursacht die Unempfindlichkeit des Terpentinöls in Luft, deren Bestandteil er ist.

2. Außer Selen und Terpentinöl zeigen die untersuchten Dielektrika inversen Photoeffekt.

3. Von dem im Kondensator befindlichen Teilchenschwarm werden bei Selen, Tellur, Paraffin, Paraffinöl und Kolophonium nur wenige Teilchen aufgeladen.

Sauerstoff wird durch ultraviolette Strahlen der verwendeten Wellenlänge nicht ionisiert.

---

[1]) Hallwachs, l. c., S. 274.

[2]) Schweidler, l. c., S. 145.

[3]) Schwefel und Jod konnten nicht untersucht werden, weil sie mit H_2 Verbindungen eingehen.



§ 8. Versuche in Argon. Um eventuelle chemische Verbindungen an der Oberfläche der Probekörper zwischen Gas und Substanz vollständig auszuschließen, wurden Edelmetalle Au[1]) und Ag durch Verdampfen und Kondensieren im Edelgase Argon erhitzt. Das Argon (in Bombe) wurde in Glaswolle, Natronkalk, H_2SO_4, P_2O_5, KOH und Cu-, Ca- und Mg-Öfen einer weiteren Reinigung von Staub, Feuchtigkeit, CO_2, O_2 und N_2 unterzogen. Beide Metalle Au und Ag sind lichtelektrisch der Mehrzahl nach invers, der Minderzahl nach normal[2]). Es wurde im Laufe der Untersuchung festgestellt, daß die positiv durch Bestrahlung aufgeladenen Probekörper meistens die größeren sind.

Argon wird — in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen — durch Bestrahlung mit der Quecksilberlampe nicht ionisiert.

§ 9. Tabelle.

	H_2	N_2	Luft	O_2	CO_2
Aluminium	normal[3]) invers	normal invers +	—	—	—
Schwefel	—	invers	invers	—	invers
Kupfer	normal invers	normal	—	—	—
Zink	normal + invers	normal	—	—	normal invers +
Selen	normal invers +	normal invers +	normal invers	normal invers +	— invers
Zinn	normal invers +	normal invers	— —	— —	— invers
Antimon	normal invers	normal invers	— —	— —	— —
Jod	— —	normal invers +	— invers	— invers	— invers
Tellur	— invers	normal invers +	normal + invers	— invers	normal invers +
Quecksilber	normal + invers	normal —	— —	— —	normal invers +
Wismut	normal + invers	— invers	— —	— —	normal —
Paraffin	invers	invers	invers	invers	invers
Paraffinöl	invers	invers	invers	invers	invers
Glycerin	invers	invers	invers	invers	invers
Kolophonium	normal invers +	— invers	normal invers	— invers	— invers
Terpentinöl	— invers	— invers	kein Effekt	kein Effekt	— invers
Terpentinruß	—	—	normal	—	—
Zigarettenrauch	—	—	invers	—	—
Wasser	—	—	invers	—	—

[1]) Am Quarzkugelrohr, in dem die Metalle erhitzt wurden, bildete sich kolloidales Gold, wodurch das Rohr rosa gefärbt wurde.

[2]) Nach mehrmaligem Erhitzen desselben Au-Präparates zeigten die durch die Kondensationsmethode erzeugten Teilchen nur inversen Photoeffekt.

[3]) Bei den mit + bezeichneten Stellen überwiegt die Zahl der normalen bzw. inversen Photoeffekt zeigenden Teilchen.

§ 10. **Zusammenfassung.** Das Ergebnis der am submikroskopischen Teilchen in verschiedenen Gasen ausgeführten experimentellen Untersuchung ist folgendes:

1. Der Photoeffekt ist im Gegensatz zu den Beobachtungen an molarem Material bei mikroskopisch kleinsten und submikroskopischen Teilchen verschiedener Substanzen in Gasen nicht unipolar; die durch ultraviolettes Licht bestrahlten ungeladenen Teilchen werden je nach Umständen sowohl positiv, als auch negativ aufgeladen. Es gibt also außer dem bisher bekannten und an molarem Material festgestellten normalen Photoeffekt auch einen inversen. Von den untersuchten Substanzen zeigen die Dielektrika (Paraffin, Paraffinöl, Glycerin, Terpentinöl und Schwefel) in allen Gasen nur inversen Photoeffekt. Die Metallteilchen weisen in verschiedenen Gasen sowohl normalen, als auch inversen lichtelektrischen Effekt auf.

2. Die photoelektrische Empfindlichkeit einer gegebenen Substanz hängt vom umgebenden Gase ab. Manche Nichtleiter sind lichtelektrisch so empfindlich, wie die empfindlichsten Metalle.

3. Sehr kleine Probekörper (etwa der Größenordnung 10^{-6} cm) werden nicht aufgeladen.

4. Der Probekörper wird in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen als Meßinstrument verwendet, um über die Art der Ionisierung im Gase Klarheit zu schaffen. Wenn ein Teilchen in einem Gase durch ultraviolette Strahlen bei gleichzeitig angelegtem elektrischen Felde unipolar, während es ohne angelegte Spannung positiv und negativ aufgeladen wird, so scheint darin ein Beweis gelegen zu sein, daß das Gas durch die verwendeten Wellenlängen ionisiert, d. h. in positive und negative elektrische Bestandteile zerlegt wird. Die Ergebnisse dieses sogenannten Ionisierungsversuches (§ 3 b) stimmen vollständig mit den bisherigen Ergebnissen der Ionisierung in Gasen überein [1]).

5. Positiv geladene Teilchen verschiedener Substanzen werden bei kürzerer Bestrahlung nicht umgeladen, negative Metallteilchen

[1]) Im allgemeinen läßt sich über das Ergebnis der Ionisierungsversuche in allen vorgenannten untersuchten Gasen folgendes zusammenfassend mitteilen: Das Gas kann durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht der betreffenden Wellenlängen entweder in seine leitenden Bestandteile zerlegt (ionisiert) werden, wie dies für die vorliegenden Wellenlängen bei Kohlensäure der Fall ist, oder das Gas wird nicht zerlegt (Stickstoff, Argon, Sauerstoff, Wasserstoff). Im ersten Fall könnten also im Gas befindliche Probekörper irgend einer Substanz sowohl den normalen, als auch den inversen Photoeffekt zeigen, ohne daß diese Erscheinung vom Probekörper selbst herrühren müßte. Im zweiten Fall kann der beobachtete Effekt nicht von Ionen des Gases stammen.



verlieren ihre Ladung, während die negativ geladenen Teilchen von Nicht- und Halbleitern ihre Ladung nicht ändern.

6. Die Umladungs- sowie Ionisierungsversuche scheinen zum Ergebnis zu führen, daß der inverse Photoeffekt nur durch Abgehen von positiver Elektrizität erklärt werden kann.

Nähere Aufklärung über die im vorhergehenden berührten Fragen und über die Rolle, die die Natur der Teilchen, sowie die Eigenschaften des umgebenden Gases spielen, könnten erst weitere Untersuchungen schaffen, bei denen der Kondensator evakuiert, das Gas ausgewechselt und dasselbe im Kondensator befindliche Teilchen nacheinander in verschiedenen Gasen untersucht wird.

Aus dem III. phys. Institut d. Univ. Wien, Januar 1923.

Über die Größe des Dopplereffekts.

Von **P. A. Schultz** in Waldheim.

(Eingegangen am 21. März 1923.)

Ist K' das Bezugssystem, in dem die Lichtquelle ruht, und K das Bezugssystem, in dem der Beobachter ruht, ferner ϑ' bzw. ϑ der Winkel zwischen Blickrichtung und Geschwindigkeitsachse der Lichtquelle, so folgt bei Einführung der Lorentztransformation für die Schwingungszahlen ν' und ν [1])

$$\nu = \nu' \frac{1 + \beta \cos \vartheta'}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

und für die Aberration

$$\cos \vartheta = \frac{\cos \vartheta' + \beta}{1 + \beta \cos \vartheta'},$$

wo $\beta = \frac{v}{c}$ und v die Geschwindigkeit der Lichtquelle im System K ist. Daraus ergibt sich

$$\nu = \nu' \frac{\sqrt{1 - \beta^2}}{1 - \beta \cos \vartheta} \tag{1}$$

und für $\vartheta = 90^0$

$$\nu = \nu' \sqrt{1 - \beta^2}, \tag{2}$$

während die klassische Theorie für senkrechte Blickrichtung $\nu = \nu'$ fordert.

Gilt also die Lorentztransformation, so hat auch bei senkrechter Blickrichtung auf die Geschwindigkeitsachse der Lichtquelle der Dopplereffekt einen endlichen Wert, und zwar wird die beobachtete Schwingungszahl kleiner, die bewegte Intensität ist nach Rot verschoben. Ändert sich die Blickrichtung kontinuierlich von $\vartheta = 0^0$ bis $\vartheta = 90^0$, so muß ein Winkel $0^0 < \vartheta_0 < 90^0$ existieren, für den der Dopplereffekt den Wert Null hat. Dieser Winkel ergibt sich aus (1) für $\nu = \nu'$:

$$\cos \vartheta_0 = \frac{1 - \sqrt{1 - \beta^2}}{\beta}, \tag{3}$$

[1]) Laue, Die Relativitätstheorie der Lorentztransformation, 4. Aufl., 1921, S. 122.

während die klassische Theorie für ϑ_0 einen endlichen Wert des Dopplereffekts fordert. Es ergibt sich also folgende Gegenüberstellung, wenn $\nu' - \nu = \Delta\nu$:

ϑ	$\Delta\nu$	
	klassische Theorie	Lorentz-transformation
$180^0 \geqq \vartheta > 90^0$	< 0	< 0
$\vartheta = 90^0$	$= 0$	< 0
$90^0 > \vartheta > \vartheta_0$	> 0	< 0
$\vartheta = \vartheta_0$	> 0	$= 0$
$\vartheta_0 > \vartheta \geqq 0^0$	> 0	> 0

Aus (1) und (2) folgt für die Wellenlängen

$$\lambda = \lambda' \cdot \frac{1 - \beta \cos \vartheta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

und

$$\lambda = \lambda' \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \text{ für } \vartheta = 90^0.$$

Setzt man $\lambda' - \lambda = \Delta\lambda$, so folgt:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda'} = 1 - \frac{1 - \beta \cos \vartheta}{\sqrt{1 - \beta^2}} \tag{4}$$

und

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda'} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \text{ für } \vartheta = 90^0. \tag{5}$$

Für die der Blickrichtung ϑ_0 entgegengesetzte Blickrichtung $\vartheta = 180^0 - \vartheta_0$ erhält man, wenn man in (4) den entsprechenden Wert für ϑ nach (3) einsetzt:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda'} = 2\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}\right) \text{ für } \vartheta = 180^0 - \vartheta_0. \tag{6}$$

Nach der Lorentztransformation wäre also der Dopplereffekt für $\vartheta = 180^0 - \vartheta_0$ doppelt so groß wie für $\vartheta = 90^0$.

Es scheint damit die Möglichkeit gegeben, die Einsteinsche Annahme der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit relativ zu jedem Beobachter experimentell nachzuprüfen, d. h. experimentell über die Gültigkeit der Lorentztransformation zu entscheiden. Denn erstens verlangt die klassische Theorie für $90^0 > \vartheta > \vartheta_0$ eine Violettverschiebung, die Relativitätstheorie eine Rotverschiebung, zweitens verlangt die klassische Theorie für alle Winkel ϑ und $180^0 - \vartheta$ symmetrische Lage der bewegten Intensitäten zur ruhenden, die Relativitätstheorie unsymmetrische Lage. Wegen der Schwierigkeit, die Blickrichtung

genau senkrecht zur Geschwindigkeitsachse der Lichtquelle, z. B. Kanalstrahlen, einzustellen [1]), wird es kaum möglich sein, die Formel (2) direkt nachzuprüfen. Es müßte jedoch möglich sein, über die symmetrische oder unsymmetrische Lage der bewegten Intensitäten in der Nähe des Winkels ϑ_0, wo die von der Relativitätstheorie geforderte Unsymmetrie am größten ist, durch geeignete Versuchsanordnung experimentell zu entscheiden.

Wohl die schnellsten bisher hergestellten Kanalstrahlen [2]) hatten eine Geschwindigkeit von $2 \cdot 10^8$ cm/sec bei einer Spannungsdifferenz an den Elektroden von etwa 30 Kilovolt. Für diese Geschwindigkeit folgt aus (3), (5), (6):

$$\vartheta_0 = 89^0\,48'\,33{,}14'',$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda'} = -0{,}000\,022\,35 \text{ für } \vartheta = 90^0$$

und

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda'} = -0{,}000\,044\,7 \text{ für } \vartheta = 180^0 - \vartheta_0.$$

Für die Balmerlinie $H_\alpha = 6563$ Å.-E. berechnet sich dann die Dopplerverschiebung:

$$\Delta\lambda = -0{,}1467 \text{ Å.-E. für } \vartheta = 90^0$$

und

$$\Delta\lambda = -0{,}2934 \text{ Å.-E. für } \vartheta = 180^0 - \vartheta_0.$$

Nachtrag.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1923.)

Herr N. v. Raschewsky bemerkt [3]), daß auch die Ritzsche Theorie, in der die Galileitransformation gilt, einen transversalen Dopplereffekt von derselben Größe wie die Lorentztransformation fordert. Bezeichnet c' die Lichtgeschwindigkeit in K' und c die Lichtgeschwindigkeit in K, so folgt, da sich Lichtgeschwindigkeit und Translationsgeschwindigkeit nach Ritz vektoriell addieren,

$$\frac{c'}{c} = \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta'}, \tag{11}$$

---

[1]) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, S. 62. Leipzig 1904.
[2]) Hammer, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 955, 1911.
[3]) ZS. f. Phys. **14**, 107, 1923.

und wenn, wie v. Raschewsky zur Berechnung des transversalen Dopplereffekts nach Ritz annimmt, die Schwingungsfrequenz der bewegten Lichtquelle die gleiche wie die der ruhenden ist, auch

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta'}.$$

Also ist die Größe des Dopplereffekts nach Ritz allgemein

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda'} = 1 - \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta'}. \tag{12}$$

Es muß auch hier ein Winkel $0^0 < \vartheta_0 < 90^0$ existieren, für den der Dopplereffekt den Wert Null hat. Dann ist wegen (11)

$$\sin\vartheta_0 = \sin\vartheta_0',$$

was offenbar nur erfüllt sein kann, wenn

$$\vartheta_0' = 180^0 - \vartheta_0$$

ist. Wegen $c' = c$ ergibt sich eine einfache Konstruktion für ϑ_0:

Dann folgt aus der Figur

$$\cos\vartheta_0 = \frac{\beta}{2} \tag{13}$$

und

$$\sin\vartheta_0 = \sin\vartheta_0' = \sqrt{1 - \frac{\beta^2}{4}}.$$

Der Winkel ϑ_0 ist also nach der Ritzschen Theorie ein anderer wie nach der Lorentztransformation.

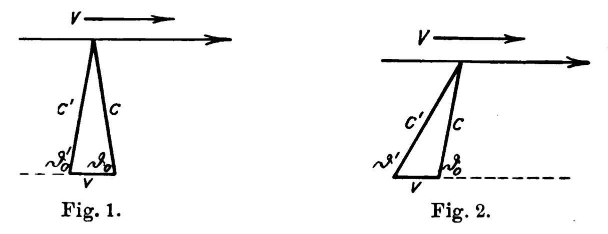


Fig. 1. Fig. 2.

Eine einfache Konstruktion ergibt sich auch für die entgegengesetzte Blickrichtung $\vartheta = 180^0 - \vartheta_0$ (Fig. 2). Aus dieser Figur folgt nach einiger Umformung $\sin\vartheta' = (1 - \beta^2)\sin\vartheta_0$, also

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda'} = \frac{\beta^2}{\beta^2 - 1} \text{ für } \vartheta = 180^0 - \vartheta_0. \tag{14}$$

Der Vergleich von (14) und (9) zeigt, daß nach der Ritzschen Theorie der Dopplereffekt für $\vartheta = 180^0 - \vartheta_0$ nicht mehr doppelt so groß ist, wie für $\vartheta = 90^0$.

Auf Grund dieser Verschiedenheiten, nämlich betreffs des Winkels ϑ_0 und der Dissymmetrien in der Lage der bewegten Intensitäten, wäre trotz des Einwandes v. Raschewskys, genügende Größe der Effekte

vorausgesetzt, eine experimentelle Entscheidung zwischen Galileitransformation und Lorentztransformation möglich.

Für die oben benutzte Translationsgeschwindigkeit

$$v = 2 \,.\, 10^8 \,\mathrm{cm\,sec}^{-1}$$

folgt aus (13):

$$\vartheta_0 = 89^0\,48'\;32{,}45''$$

und

$$\frac{\varDelta\lambda}{\lambda'} = -0{,}000056 \text{ für } \vartheta = 180^0 - \vartheta_0.$$

Das ergibt für $H_\alpha = 6563$ Å eine Dopplerverschiebung

$$\varDelta\lambda = -0{,}368 \text{ Å für } \vartheta = 180^0 - \vartheta_0.$$

Man kann noch den Einwand machen[1]), daß eine Änderung der Schwingungsfrequenz durch die Translationsgeschwindigkeit der Lichtquelle möglich sei, aber ob diese Änderung die von der Lorentztransformation geforderte Größe oder eine andere hat, oder ob diese Änderung überhaupt existiert, werden wir nie erfahren können. Auch hat die Frage nach der „wahren“ Schwingungsfrequenz keinen physikalischen Sinn.

Wenn die Postulate der speziellen Relativitätstheorie nach den Darlegungen v. Raschewskys[1]) reine mathematische Konventionen sind, so könnte man doch im Zweifel sein, ob es die einfachsten sind, die man zur einheitlichen Darstellung aller physikalischen Erscheinungen machen kann. Denn anstatt der zwei Postulate Einsteins, der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit in jedem berechtigten System und des Additionstheorems der Unterlichtgeschwindigkeiten, könnte man mit dem einen Ritzschen Postulat von der allgemeinen Gültigkeit der Galileitransformation auskommen. Die Argumentationen de Sitters[2]) widerlegen dieses Ritzsche Postulat nicht, denn sie gelten, um bildlich zu sprechen, meines Erachtens nur für „einen“ ruhenden Äther, während man nach der Ritzschen Theorie jedem Emissionszentrum seinen eigenen Äther, oder in J. Starks Ausdrucksweise[3]), ein Außenvolumen zuschreiben müßte. Eine experimentelle Bestätigung der Galilei-Ritzschen Relativitätstheorie würde zwar die Notwendigkeit eines teilweisen Umbaus der elektromagnetischen Lichttheorie zur Folge haben, aber aus diesem Umbau würde sich dann die „bequemere Konvention“ ergeben.

---

[1]) ZS. f. Phys. **14**, 107, 1923.

[2]) Phys. ZS. **14**, 429, 1913.

[3]) J. Stark, Die Prinzipien der Atomdynamik. I: die elektrischen Quanten. 1. Aufl., 1910.



Die Apriorität von Raum und Zeit in der Relativitätstheorie.

Von **Karl Bollert** in Berlin-Friedenau.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1923.)

Wie alle Naturgesetze so sind auch die der exakten Naturwissenschaften trotz ihres mathematischen Gewandes induktive Gesetze. Als solche stammen sie nicht nur aus der Erfahrung, sondern bedürfen auch dauernd der Kontrolle durch die Erfahrung. Jeder Versuch eines naturwissenschaftlichen oder philosophischen Dogmatismus einzelnen von ihnen, wie etwa dem Trägheitsgesetz, den Charakter von notwendigen, ewigen Wahrheiten aufzuprägen, muß darauf gefaßt sein, früher oder später durch die Erfahrung selbst ad absurdum geführt zu werden. Mag ein solches Prophetenlied in einem gewissen Stadium der Wissenschaft noch so selbstverständlich klingen, immer wieder spottet bei genauerer Beobachtung das seltsame Verhalten der Dinge solcher Prophezeiungen. „Fangen wir nicht von der Erfahrung an — meint Kant — oder gehen wir nicht nach Gesetzen des empirischen Zusammenhangs der Erscheinungen fort, so machen wir uns vergeblich Staat das Dasein irgend eines Dinges erraten oder erforschen zu wollen."

Aber die Möglichkeit, überhaupt Erfahrungen zu machen, schließt noch eine Voraussetzung ein. Die Wirklichkeit darf keine regellose sein, wenn sie auf induktivem Wege erfahrbar sein soll. Ohne dieses Gesetz der Induktion gäbe es auch keine induktiven Gesetze. Das Verfahren des Kritizismus besteht nun darin, dasjenige Minimum von Voraussetzungen zu ermitteln, das von seiten des Objekts erfüllt sein muß, um eben noch Objekt einer möglichen Erfahrung sein zu können.

Diesen im Zentrum stehenden Begriff von der Erfahrbarkeit müssen wir noch etwas genauer präzisieren, um seinen vollen Gehalt klar hervortreten zu lassen. Es handelt sich hier um die Frage nach der Möglichkeit einer Naturerkenntnis und nicht etwa darum, anzugeben, unter welchen Umständen es möglich ist, praktische Erfahrungen zu sammeln. Das wäre in jeder Umgebung denkbar, die sich im großen ganzen gleichmäßig verhält und von jedem Wesen, das zu gewohnheitsmäßig assoziativen Verbindungen von Wahrnehmungs- und Erinnerungsvorstellungen, wie wir das auch schon für Tiere voraussetzen müssen, befähigt ist. Aber zwischen einer Katze, die ihre Pfote als Thermoskop benutzt, um die Temperatur ihres Futters zu prüfen, und einem experimentierenden Physiker besteht nicht nur ein gradueller Unterschied. Bei der Katze würden die gewohnheitsmäßigen Erwartungen in einer anderen Umgebung einfach durch andere ersetzt werden, während der Physiker von dem Gedanken beherrscht ist, daß er es bei seinen Beobachtungen überall mit einer mit sich selbst identischen

objektiven Wirklichkeit zu tun hat. Erst dadurch, daß er die Gesamtheit seiner Beobachtungen auf eine solche bezieht, werden diese zu einer Erkenntnis der Natur. Weil diese objektive Wirklichkeit dieselbe bleibt, in welcher Umgebung er sich auch befindet, muß es wenigstens im Prinzip möglich sein, aus einer Reihe von Beobachtungen alle übrigen vorauszusagen, denn diese Reihe von Beobachtungen muß, wenn wir sie nur weit genug fortsetzen, zuletzt die Gegenstände der Erfahrung und ihren Zusammenhang eindeutig bestimmen.

Diese Forderung der Existenz eines einzigen umfassenden Funktionalzusammenhangs von Gegenständen bildet das eigentliche Apriori der Naturwissenschaften.

Ich hatte in einer früheren Arbeit nun im Anschluß an den von der Relativitätstheorie aufgezeigten neuen Typus einer möglichen Erfahrung den Gedanken ausgesprochen, daß die von Kant geforderte Regelmäßigkeit im Verhalten der Naturobjekte, die seiner Meinung nach angenommen werden muß, um die Erfahrung ausschöpfbar zu machen, noch nicht dieses Minimum darstellt[1]). Es handelt sich hier nicht um die Frage, ob die Relativitätstheorie mit ihren Behauptungen über das empirische Verhalten der Dinge recht hat, sie ist ja bekanntlich der Meinung, daß es überhaupt nicht möglich ist, die Erfahrungen noch in einem Funktionalzusammenhang zu ordnen, wenn man an der Forderung des Euklidischen Raumes und der gleichförmig fließenden Newtonschen Zeit festhält. Diese Behauptung kann natürlich nur durch die Erfahrung selbst entschieden werden. Aber selbst wenn die Relativitätstheorie unrecht hätte, würde doch immer noch eine bemerkenswerte positive Leistung übrigbleiben. Sie hätte dann immer noch gezeigt, daß ein allgemeinerer Typus einer Naturerkenntnis als der, der Kant vorschwebte, wenigstens denkbar ist. Ebensowenig aber wie durch die Entdeckung der nichteuklidischen Geometrie das axiomatische System des Euklides, das jahrtausendelang für das Apriori einer Geometrie überhaupt gehalten worden ist, einfach beseitigt ist, ist die Kantsche Lehre von der Apriorität bestimmter Erkenntnisfunktionen durch den von der Relativitätstheorie aufgezeigten allgemeineren Typus einer möglichen Naturerkenntnis schlechthin erledigt. In beiden Fällen zeigt sich nur, daß diese aufgestellten axiomatischen Grundsätze eben noch nicht das Minimum für die Möglichkeit der betreffenden Wissenschaften darstellen. Die von Kant behauptete Regelmäßigkeit im Verhalten der Naturobjekte muß, wie wir in dieser Arbeit zunächst für die Anschauungsformen Raum und Zeit zu zeigen hoffen, in der Tat bestehen, aber es ist nicht nötig, daß sich deswegen die Naturobjekte in einem überall gleich beschaffenen Euklidischen Raum befinden und deren

[1]) Die Relativitätstheorie Einsteins und ihre Stellung im Rahmen der Gesamterfahrung.



Veränderungen sich in einer an allen Orten gleichmäßig fließenden Newtonschen Zeit abspielen müssen, wenn es noch möglich sein soll, das Geschehene zu einer Natur zu gestalten. Es ist vielmehr nur notwendig und auch hinreichend, daß sich in den lokalen unendlich kleinen Weltgebieten jenes Minimum an Gleichförmigkeit vorfindet, das nach der Kritik der reinen Vernunft die apriorische Bedingung für die Erfahrbarkeit von Dingen überhaupt ist. Ist das der Fall, dann gibt die Analysis uns Mittel in die Hand, den geforderten Funktionalzusammenhang zu konstruieren. Die von Kant geforderte Gleichförmigkeit und Regelmäßigkeit wird von der Relativitätstheorie nicht etwa verneint, sondern nur aufs äußerste komprimiert.

Der Begriff eines mehrdimensionalen, mathematischen meßbaren Kontinuums.

Unter einem Kontinuum versteht man eine Mannigfaltigkeit, deren Elemente unendlich benachbart sind, so daß es möglich ist, von jedem durch eine Reihe kleinster Stufen zu jedem anderen zu gelangen. Ein solches Kontinuum ist die Reihe der reellen Zahlen, die Gesamtheit der einfachen Töne, der gewöhnliche Raum usw. Um die zunächst vage Anschauung eines solchen Kontinuums zu Begriff zu bringen, müssen wir uns nach einem Mittel umsehen, die Elemente des Kontinuums und deren Ordnung in ihm in eindeutiger Weise zu bezeichnen. Das einzige Kontinuum, welches in dieser Weise schon von vornherein begrifflich streng bestimmt ist, ist die Zahlenmannigfaltigkeit selber. Wir wollen uns nun die Elemente der übrigen Kontinuen sowie deren Ordnung dadurch bestimmt denken, daß wir ihnen Zahlenmannigfaltigkeiten zuordnen. Wenn die Reihe der reellen Zahlen, wie bei den Punkten einer Kurve z. B., ausreicht, um alle Punkte des Kontinuums zu bezeichnen, soll es ein eindimensionales heißen. Haben wir weiter das Kontinuum einer krummen Fläche, so können wir uns diese zunächst bedeckt denken mit einer Schar von unendlich vielen sich nicht schneidenden Kurven, von denen je zwei einen unendlich schmalen Streifen aus der Fläche herausschneiden. Dieser Kurvenschar ordnen wir die reellen Zahlen so zu, daß zwei benachbarte Kurven auch durch zwei benachbarte Zahlen bezeichnet sind. Wenn wir jetzt noch eine zweite solche Kurvenschar wählen, die sich untereinander wiederum nicht schneiden, dagegen von allen anderen Kurven der ersten Schar geschnitten werden, und diese zweite Kuvenschar in der gleichen Weise numerieren, dann ist jeder Punkt der Fläche durch ein bestimmtes Zahlenpaar

charakterisiert. Ein solches Kontinuum, in dem jedes Element durch ein Zahlenpaar bezeichnet werden kann, heißt ein zweidimensionales. Ein solches wird z. B. auch gebildet durch die Mannigfaltigkeit sämtlicher einfacher Töne, da jeder dieser Töne durch die Angabe seiner Schwingungszahl und Intensität von jedem anderen unterschieden ist. In gleicher Weise verfahren wir bei den drei- und mehrdimensionalen Kontinuen. Um z. B. den physikalischen Raum, den ein dreidimensionales Kontinuum darstellt, auf die Mannigfaltigkeit der vollen Zahlen zu beziehen, denken wir ihn uns von drei Scharen benachbarter Flächen durchzogen, die so gewählt sind, daß sich die Flächen derselben Schar niemals, und zwei Flächen, die nicht zur selben Schar gehören, sich in einer Kurve schneiden. Wenn man diese Flächen wieder dadurch numeriert, daß man jeder Schar die Mannigfaltigkeit der reellen Zahlen so zuordnet, daß zwei benachbarte Flächen durch zwei benachbarte Zahlen bezeichnet sind, dann sind jedem Punkt des Raumes als Schnittpunkt dreier Flächen die drei Ordnungszahlen dieser Flächen zugeordnet. Diese dreifache Mannigfaltigkeit von Zahlentripeln, die wir hier benutzt haben, um die Punkte eines Raumes zu bezeichnen, wollen wir einen dreidimensionalen Zahlenkörper nennen. Von einer mehrdimensionalen Mannigfaltigkeit, die in der angegebenen Weise auf einem mehrdimensionalen Zahlenkörper abgebildet ist, sagt man, sie sei auf ein Gaußsches Koordinatensystem bezogen. Ein solches Kontinuum, welches in dieser Weise auf ein Gaußsches Koordinatensystem bezogen ist, soll ein mathematisches Kontinuum heißen. Wir haben nun noch zu erklären, was wir unter einem meßbaren Kontinuum verstehen wollen. Diese beiden Begriffe sind wohl zu unterscheiden, wie wir zunächst an einem Beispiel zeigen wollen. Der Raum meines Zimmers ist ein meßbares Kontinuum, denn ich kann die Entfernung von zwei Punkten auf dem Fußboden mit derjenigen von zwei Punkten an der Wand zahlenmäßig vergleichen. Wenn ich dagegen die Mannigfaltigkeit der einfachen Töne dadurch zu einem mathematischen Kontinuum stempele, daß ich jedes auf ein Zahlenpaar beziehe, die seine Höhe und Intensität bedeuten sollen, so habe ich deswegen noch nicht ein meßbares Kontinuum, denn ich kann nicht den Abstand von zwei Tönen von derselben Höhe und verschiedener Intensität vergleichen mit demjenigen zweier Töne von gleicher Intensität und verschiedener Höhe (Helmholtz). Unter einem meßbaren Kontinuum wollen wir also ein solches verstehen, bei dem der Abstand zweier beliebiger Punkte sich mit dem Abstand zweier beliebiger anderer zahlenmäßig vergleichen läßt. Das setzt

für das physikalische Kontinuum, also für den Raum, in dem sich die Naturdinge befinden, voraus, daß es auf irgend eine Weise möglich ist, mit materiellen Dingen, wie Meßketten etwa, auf experimentellem Wege den Abstand von zwei Punkten zu bestimmen. Auf diesen Punkt kommen wir nachher ausführlich zurück. Aber selbst, wenn diese selbstverständliche Forderung erfüllt ist, könnte man sich ein Kontinuum vorstellen, welches so beschaffen ist, daß wir zur Bestimmung jedes Abstandes von zwei Punkten immer wieder eine neue Messung ausführen müßten. In einer solchen Natur ließen sich überhaupt keine Voraussagen machen. Es gäbe nur ein Prophezeien post festum. Wegen der in der Einleitung erhobenen Forderung von der Ausschöpfbarkeit der Erfahrung muß verlangt werden, daß ein Kontinuum, das in der oben geschilderten Weise auf Gaußsche Koordinaten bezogen ist, durch eine endliche Anzahl von Messungen vollständig vermessen werden kann, mit anderen Worten, es muß möglich sein, wenn eine gewisse Anzahl von Messungen (und wären es sehr viele) ausgeführt ist, die gegenseitige Entfernung von allen Punktpaaren ohne neue Messungen anzugeben. (Man denke z. B. an die Vermessung der Lage von fünf Punkten auf einer Euklidischen Ebene. Zwischen diesen Punkten gibt es zehn Verbindungslinien, die aber alle bekannt sind, wenn man sieben von ihnen vermessen hat.) Wenn es aber möglich sein soll, nur durch Rechnung in einem vermessenen Kontinuum aus den Koordinaten der Endpunkte einer Strecke ihre Länge zu finden, muß diese Länge eine bestimmte Funktion der zweimal drei Koordinaten der Endpunkte sein. Nennen wir die Koordinaten der Endpunkte $x_1 y_1 z_1$ bzw. $x_2 y_2 z_2$, dann gibt es also in einem meßbaren Kontinuum, das in bestimmter Weise auf Koordinaten bezogen ist, eine charakteristische Funktion $\varphi(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2)$, die die Länge s des Abstandes der Punkte darstellt:

$$s = \varphi(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2).$$

Wählen wir zwei unendlich benachbarte Punkte mit den Koordinaten $x\,y\,z$ und $x + dx \quad y + dy \quad z + dz$, so nimmt φ die Form an:

$$ds = \varphi(x\,y\,z\,dx\,dy\,dz). \tag{1}$$

Beschreibung einiger Kontinua mit besonderen Maßverhältnissen.

In dem gewöhnlichen Euklidischen Raum können die drei Scharen von Flächen, die zur Bestimmung der Koordinaten eines Punktes dienen sollen, so gewählt werden, daß die Flächen jeder Schar parallele äquidistante Ebenen sind, von denen immer zwei, die nicht zu

derselben Schar gehören, aufeinander senkrecht stehen. Ein solches Koordinatensystem heißt ein kartesisches und bedeckt den Raum nach Art eines Rasters mit kongruenten würfelförmigen Zellen. Die Abstandsfunktion berechnet sich nach dem pythagoreischen Lehrsatz. Es ist

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2. \tag{2}$$

Berechnen wir mit Hilfe der drei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x &= a_{11}x_1 + a_{12}y_1 + a_{13}z_1, \\ y &= a_{21}x_1 + a_{22}y_1 + a_{23}z_1, \\ z &= a_{31}x_1 + a_{32}y_1 + a_{33}z_1, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo die a_{ik} beliebige konstante Zahlen sind, deren Determinante nicht verschwindet, zu jedem Punkt $P\,(x\ y\ z)$ einen zweiten Punkt $P_1\,(x_1\ y_1\ z_1)$ und verschieben in dem kartesischen Raster jeden Punkt P nach P_1, so werden alle Punkte, die ursprünglich auf einer Ebene lagen, nach der Verschiebung wieder auf einer solchen liegen, alle die auf einer Fläche zweiter Ordnung lagen, wieder auf einer solchen usw. Da die relativen Koordinaten $dx\ dy\ dz$ sich ebenso transformieren wie die Koordinaten $x\ y\ z$, wird eine durch (2) dargestellte Kugel in ein Ellipsoid transformiert werden, dessen Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} ds^2 = {} & (a_{11}^2 + a_{21}^2 + a_{31}^2)dx_1^2 + (a_{12}^2 + a_{22}^2 + a_{32}^2)dy_1^2 + (a_{13}^2 + a_{23}^2 + a_{33}^2)\,dz_1^2 \\ & + 2(a_{11}a_{12} + a_{21}a_{22} + a_{31}a_{32})\,dx_1dy_1 + 2(a_{12}a_{13} + a_{22}a_{23} + a_{32}a_{33})\,dy_1dz_1 \\ & + 2\,(a_{11}a_{13} + a_{21}a_{23} + a_{31}a_{33})dx_1\,dz_1. \end{aligned} \tag{4}$$

Man kann sich auch ohne Rechnung eine Vorstellung von der Bedeutung der neun Koeffizienten a_{ik} der Transformation verschaffen, wenn man sich diese Transformation für eine Kugel, die um den Koordinatenanfangspunkt konstruiert ist, in zwei Etappen ausgeführt denkt. In der ersten werden drei bestimmte aufeinander senkrechte Durchmesser dieser Kugel ohne Richtungsänderung zu den drei Hauptachsen des Ellipsoids deformiert. In der zweiten wird das Ellipsoid wie ein starrer Körper um den Anfangspunkt in seine neue Lage gedreht. Die Dehnung der Kugel zum Ellipsoid kann auf sechsfache unendliche Weise geschehen, da man die drei senkrechten Durchmesser auf dreifach unendliche Weise wählen kann und die Deformationskoeffizienten dieser Durchmesser dann noch auf dreifach unendliche Weise vorschreiben kann. Die Drehung des starren Ellipsoids ist dann noch auf dreifach unendliche Weise möglich. Wir haben also neun Freiheitsgrade und diesen entspricht die neunfach unendliche Möglichkeit der Wahl der neun Koeffizienten a_{ik} der Transformation. Soll bei der Transformation keine Deformation stattfinden, so müssen

die Koeffizienten a_{ik} so beschaffen sein, daß die Kugel (2) in sich selbst übergeführt wird, d. h. ihre Gleichung muß nachher wieder lauten

$$ds^2 = dx_1^2 + dy_1^2 + dz_1^2.$$

Da diese Gleichung mit (4) identisch sein muß, so müssen die drei ersten Koeffizienten in (4) den Wert Eins haben, und die drei letzten müssen gleich Null sein. Eine Transformation mit diesen sechs Nebenbedingungen heißt eine orthogonale Transformation. Durch sie wird der Raum als Ganzes wie ein starrer Körper gedreht. Entsprechend den sechs Gleichungen für die a_{ik} besitzen die neun Koeffizienten noch drei Freiheitsgrade, wie sich das für die Drehung eines starren Körpers auch anschaulich ohne weiteres ergibt.

Machen wir jetzt einmal folgende Fiktion: Unser Raum und die materiellen Dinge wären mit einer elastischen, kontinuierlichen Substanz erfüllt, und die sämtlichen Punkte dieser Substanz würden entsprechend den Gleichungen (3) verschoben und verzerrt, ohne daß es möglich wäre, die infolge der Deformation der Substanz eingeprägten elastischen Spannungen auf experimentellem Wege zu konstatieren. Nehmen wir weiter an, daß bei jeder Bewegung von materiellen Dingen sich diese sofort so deformieren wie die sie durchdringende Substanz an der betreffenden Stelle, so würde ein Beobachter, der sich in einem solchen Raum befindet, diese Veränderungen in keiner Weise bemerken können. Für ihn wären die durch Deformation entstandenen Ellipsen richtige Kugeln, da er ja ihre Radien nur mit Maßstäben messen kann, die sich bei der Drehung ebenso strecken wie die Radien selbst. Das geometrische Verhalten der Dinge wäre in allen Punkten das alte geblieben, sie würden sich also entsprechend den Sätzen der Euklidischen Geometrie verhalten.

Wir könnten noch einen Schritt weiter gehen. Wenn wir statt der linearen Transformationen (3) die Punkte der Substanz durch die allgemeinsten Transformationen

$$\left.\begin{aligned} x &= f_1(x_1\, y_1\, z_1) \\ y &= f_2(x_1\, y_1\, z_1) \\ z &= f_3(x_1\, y_1\, z_1) \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

in eine neue Lage überführen und dabei diesen Transformationen nur die Beschränkung auferlegen, daß sie nirgends durch Zerreißung der Substanz den Zusammenhang ihrer Punkte ändern sollen, so würde auch eine solche Veränderung physikalisch unwirklich sein, weil sie alle Dinge an einer Stelle im Raum in gleicher Weise erfaßt. Eine solche Veränderung wollen wir uns nun durch eine ungleichmäßige Erwärmung der Substanz hervorgerufen denken. Wir setzen wieder voraus, daß in dieser fingierten Welt weder die Temperaturunterschiede noch die Spannungen mit physikalischen Mitteln konstatierbar sein sollen. Wenn nun die Meßinstrumente infolge der Temperatur- und Spannungsunterschiede sich genau so deformieren wie die sie durchdringende Substanz, würden die geometrischen Verhältnisse noch immer die Euklidischen sein. Konstruiert ein Bewohner dieser Welt beispielsweise mit einem starren Stab um eine Stelle im Raum mit verhältnismäßig hoher Temperatur einen Kreis und mißt Umfang und Durchmesser, so würde das Verhältnis der beiden Zahlen den Wert (π) ergeben.

Die geometrischen Verhältnisse würden sich aber vollständig ändern, wenn wir uns den Zusammenhang der Punkte der Substanz vorübergehend gelöst denken, etwa dadurch, daß wir sie in den flüssigen Zustand überführen. Lassen wir sie, nachdem die Spannungen sich ausgeglichen haben, erstarren und messen in dieser Welt mit Maßstäben, die sich genau so deformieren wie die ungleichmäßig



erwärmte Substanz wieder in dem Raumteil, dessen Temperatur nach innen zunimmt, Umfang und Durchmesser eines Kreises, so würde das Verhältnis dieser beiden Zahlen größer sein als (π). In einem solchen Kontinuum würden sich also die materiellen Dinge bei ihrer Bewegung nach Gesetzen erhalten, die von den Lehrsätzen der Euklidischen Geometrie abweichen. Es heißt daher ein nichteuklidisches. Die veränderten Maßverhältnisse sind, solange wir den Zusammenhang der Punkte der Substanz nicht stören, dem Kontinuum fest eingeprägt. Sie sind wieder jeder Temperaturänderung und jeder Deformation gegenüber invariant. Denken wir uns z. B. in der Substanz das Temperaturgleichgewicht durch Wärmeleitung wiederhergestellt, so treten in ihr Spannungen auf, die zur Folge haben, daß wieder das Verhältnis des oben gemessenen Kreisumfangs zum Durchmesser größer ist als (π).

Versetzen wir uns jetzt in die Situation von Bewohnern einer Welt wie die eben geschilderte. Wie würden sie sich das Resultat einer solchen Messung deuten? Es gibt da offenbar zwei Möglichkeiten; entweder sie sehen die Dinge so, wie wir sie eben beschrieben haben, im Euklidischen Raume und führen dann die Tatsache, daß der Kreisumfang für den Radius zu groß ist, darauf zurück, daß die starren Maßstäbe sich in radialer Richtung mit der Entfernung vom Mittelpunkt vergrößern, oder sie nehmen an, daß die starren Maßstäbe eine unveränderliche Länge besitzen, und dann hängt eben der Umfang des Kreises nach einem anderen Gesetz vom Radius ab als unter Euklidischen Verhältnissen. Es ist oft genug ausgesprochen worden, daß es unmöglich ist, zwischen diesen beiden Hypothesen eine Wahl zu treffen. In der Macht der Rechnung läge eben das eine ebensogut wie das andere. Jeder auf eine bestimmte Geometrie gestützte Ausdruck physikalischer Tatsachen würde sich auf jede andere Geometrie umrechnen lassen. Die Experimente beziehen sich eben nicht auf den Raum, sondern auf die Körper (N a t o r p, W e l l s t e i n, P o i n c a r é). Diese Behauptungen scheinen mir allerdings nur bedingt richtig zu sein, nämlich solange wir im rein Rechnerischen bleiben. Gewiß müßten die Bewohner dieser fingierten Welt z. B. die erste Hypothese wählen, wenn sie anderweitig gefunden hätten, daß Temperaturunterschiede tatsächlich bestehen, und daß diese eben es sind, die in der für sie nur existierenden überall gleich beschaffenen Weltsubstanz Deformationen nach experimentell auffindbaren Gesetzen hervorrufen. Die Situation wäre schon anders, wenn solche Temperaturunterschiede sich nicht nachweisen lassen, und die Welt wie die unserige mit den verschiedenartigsten Substanzen erfüllt ist. Es müßte dann eine besondere physikalische Ursache aufgezeigt werden, die alle Körper, den harten Stahl und die freischwebende Flüssigkeitskugel in gleicher Weise deformiert. Nehmen wir an, sie hätten eine solche Hypothese entdeckt. Die Schwierigkeiten würden sich nun aber steigern, wenn jetzt auch weiter die Bewegungen von sich selbst überlassenen Körpern nach Gesetzen erfolgten, die ohne Annahme von nichteuklidischen Verhältnissen abermals eine weitere Hypothese bedingten, und wenn obendrein die Lichtstrahlen von der Euklidischen Geraden abweichen, so daß man dem leeren Raum auch noch Brechungsverhältnisse zuschreiben müßte, die mit dem Ort sich änderten. Vor einer solchen Häufung von ad hoc erfundenen Hypothesen würden die Bewohner der fingierten Welt mit Recht zurückschrecken. Sie würden daher mit Notwendigkeit als u n i v e r s e l l e n G r u n d für das Verhalten der Dinge angeben, daß ihr Raum ein nichteuklidischer ist, wenn sich keine u n i v e r s e l l e U r s a c h e dafür finden läßt. Das Forum für die Entscheidung dieser Frage ist also im Prinzip dasselbe, vor dem sich jede Hypothese in den Erfahrungswissenschaften zu verantworten hat. Wir wollen darauf später zurückkommen.

Kehren wir nun zu unserem Thema zurück. Wir hatten die Formeln (3) und (5) bis jetzt gedeutet als Punktverschiebungen in

demselben kartesischen Koordinatensystem. Wir wollen ihnen jetzt einen ganz anderen Sinn unterlegen. Durch sie soll der Punkt P nicht verschoben werden, sondern ihm nur statt der Zahlen $x y z$ die Zahlen $x_1 y_1 z_1$ zugeordnet werden. Wir erhalten dann durch diese Formeln nur eine andere Numerierung der Raumpunkte. In der Sprache der analytischen Geometrie nennt man das eine **Koordinatentransformation**, und zwar werden durch (3) die Punkte auf ein beliebiges geradliniges und durch (5) auf ein allgemeines (**Gaußsches**) Koordinatensystem bezogen. Bezeichnen wir in den neuen Systemen der Gleichmäßigkeit wegen die Koordinaten mit $x_1 x_2 x_3$ statt $x_1 y_1 z_1$, so nimmt die Abstandsfunktion ds^2 bei Benutzung der Gleichungen (3) die Form an:

$$ds^2 = \sum_1^3 g_{ik}\, d x_i\, d x_k. \tag{4a}$$

Hier sind die g_{ik} die Abkürzungen für die Koeffizienten in (4).

In einem Euklidischen Kontinuum, das auf beliebige geradlinige Koordinaten bezogen ist, ist also das Quadrat der Abstandsfunktion eine quadratische Differentialform mit konstantem Koeffizienten. Die entsprechende Form bei der **Gaußschen** Koordinatentransformation erhält man durch Differentiation der Gleichungen (5):

$$\left.\begin{aligned} dx &= \frac{\partial f_1}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f_1}{\partial x_2} d x_2 + \frac{\partial f_1}{\partial x_3} d x_3 = \sum \frac{\partial f_1}{\partial x_k} d x_k, \\ dy &= \sum \frac{\partial f_2}{\partial x_k} d x_k, \qquad dz = \sum \frac{\partial f_3}{\partial x_k} d x_k. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Setzen wir die Werte für $dx\, dy\, dz$ in (2) ein, so erhalten wir einen Ausdruck von derselben Form wie (4a), nur sind die g_{ik} keine konstanten Größen mehr, sondern Funktionen der x_i.

Von entscheidender Bedeutung für unsere Arbeit ist nun die Frage nach der Natur der Abstandsfunktion in einem Kontinuum mit nichteuklidischen Maßverhältnissen. Diese Frage beantwortet sich einfach, wenn ein solches nur zweidimensional ist. Es läßt sich nämlich nachweisen — wir gehen auf den Beweis nicht weiter ein, weil wir uns nicht darauf stützen werden —, daß ein solches sich immer als krummlinige Fläche im dreidimensionalen Euklidischen Raum einbetten läßt.

Eine Kurve läßt sich nämlich in diesem darstellen durch die drei Gleichungen $x = f_1(u)$, $y = f_2(u)$, $z = f_3(u)$, wo die f_i beliebige Funktionen sind und u ein Parameter ist, den man, um alle Kurvenpunkte zu erhalten, die Reihe der reellen Zahlen durchlaufen läßt. Jede Fläche läßt sich im Raum durch die drei Gleichungen

$$x = f_1(u_1 u_2), \qquad y = f_2(u_1 u_2), \qquad z = f_3(u_1 u_2),$$



wo u_1 und u_2 zwei verschiedene Parameter sind, die die sämtlichen reellen Zahlenpaare vertreten, darstellen.

Da die Linienelemente auf einer solchen Fläche durch Gleichung (2) bestimmt sind, so erhält man durch Differentiation der drei Flächengleichungen nach Einsetzen der Werte von $dx\,dy\,dz$ in (2) für das Quadrat des Linienelements eine quadratische Differentialform der beiden Variablen du_1 und du_2. Die Variablen u_1 und u_2 können wir aber auf der Fläche selbst als Gaußsche Koordinaten deuten, denn wenn wir in der Parameterdarstellung der Fläche nur den einen Parameter als variabel auffassen und dem anderen der Reihe nach alle möglichen konstanten Werte geben, so erhalten wir die eine, die Fläche bedeckende Gaußsche Kurvenschar. Betrachten wir dagegen den zweiten als variabel und lassen den ersten alle möglichen konstanten Werte annehmen, so erhalten wir die andere Kurvenschar. Jeder Punkt ist also als Schnittpunkt zweier Kurven, die nicht zur selben Schar gehören, durch die entsprechenden konstanten Parameter charakterisiert. Nehmen wir ein Beispiel. Die Kugel $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ läßt sich in Parameterform, wie man sich durch Einsetzen überzeugt, durch folgende drei Gleichungen darstellen:

$$x = \frac{u_1}{\sqrt{1 + u_1^2 + u_2^2}}, \quad y = \frac{u_2}{\sqrt{1 + u_1^2 + u_2^2}}, \quad z = \frac{1}{\sqrt{1 + u_1^2 + u_2^2}}. \tag{7}$$

Da das System (7) identisch ist mit dem anderen:

$$x = u_1 z, \quad y = u_2 z, \quad x^2 + y^2 + z^2 = 1,$$

erhält man die eine der oben erwähnten Kurvenscharen, indem man die erste mit der dritten von diesen Gleichungen, und die andere Schar, indem man die zweite mit der dritten kombiniert. Jede Schar stellt also ein System von meridianartigen Kurven dar.

Durch Differentiation von (7) und Einsetzen der Werte von dx, dy und dz in $ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$ erhält man

$$ds^2 = \frac{(1 + u_1^2 + u_2^2)(du_1^2 + du_2^2) - (u_1\,du_1 + u_2\,du_2)^2}{(1 + u_1^2 + u_2^2)^2} \tag{7a}$$

Dieses Verfahren, sich ein nichteuklidisches Kontinuum anschaulich vorzustellen, versagt aber, wenn es mehr als zwei Dimensionen besitzt. Wir müssen uns also in diesem Fall nach einem anderen Modell umsehen. Wir setzen wieder voraus, daß ein solches Kontinuum in der oben geschilderten Weise auf Gaußsche Koordinaten bezogen ist. Diese Gaußschen Koordinaten stellen nun, für sich betrachtet, nichts weiter dar als die Mannigfaltigkeit der reellen Zahlenpaare, Zahlentripel usw. Nun kann uns offenbar nichts hindern, z. B. die sämtlichen Zahlentripel als kartesische Koordinaten von Punkten des dreidimensionalen Raumes aufzufassen. Machen wir davon Gebrauch, dann haben wir das dreidimensionale nichteuklidische Kontinuum auf den gewöhnlichen Raum abgebildet. Wir wollen uns zunächst einmal den Nutzen einer solchen Abbildung für die zweidimensionale Mannigfaltigkeit klarmachen. Wir hatten ausgeführt, daß eine solche repräsentiert ist durch eine krummlinige Fläche im gewöhnlichen Raum. Beschaffen wir uns nun einen ebenen Raster aus Millimeterpapier und beziehen diesen auf ein rechtwinkliges



kartesisches Koordinatensystem $(u_1 u_2)$. Wenn nun unsere Oberfläche aus einem elastischen Stoff besteht, so ist es für Teile derselben immer möglich, ihr durch Dehnung und Zerrung eine solche ebene Beschaffenheit zu verleihen, daß jeder Punkt mit den Gaußschen Koordinaten $u_1 u_2$ auf den entsprechenden Punkt des Rasters mit denselben kartesischen Koordinaten geleimt werden kann.

Die geometrischen Verhältnisse der Fläche werden, wie wir oben ausgeführt haben, durch eine Deformation überhaupt nicht geändert, wenn wir nur voraussetzen, daß die Entfernung von zwei benachbarten Punkten ds nicht mit der anschaulich erfaßten $(ds^2 = du_1^2 + du_2^2)$ übereinstimmen soll, sondern ebenso wie auf der krummen Fläche durch die für die Fläche charakteristische quadratische Differentialform $ds^2 = \sum_1^2{}^{ik} g_{ik}\, du_i\, du_k$ (7 a) gemessen werden soll, d. h. also durch Maßstäbe, die sich bei der Bewegung genau so deformieren wie der darunter liegende elastische Stoff. Nehmen wir als Beispiel wieder unsere Kugel $x^2 + y^2 + z^2 = 1$. Wir erhalten ein solches Euklidisches ebenes Modell, wenn wir in einem der Durchstoßpunkte der z-Achse eine Tangentenebene konstruieren und die Kugelpunkte durch radiale Geraden auf diese Ebene projizieren. Wählen wir als Koordinatenachsen u_1 und u_2 auf der Tangentenebene diejenigen durch den Berührungspunkt gehenden Geraden, die der x- und y-Achse parallel sind, so ist die Differentialform des Abstandes bei geeigneter Festsetzung der Längeneinheit in diesem System dieselbe wie (7 a).

Bei einer solchen Abbildung werden alle endlichen Figuren im allgemeinen verzerrt erscheinen. Aber so tiefgehend wie diese Veränderungen auch sein mögen, sie finden ihre bestimmte Grenze, wenn wir uns bei der Betrachtung auf hinreichend kleine Gebiete beschränken. So werden z. B. alle unendlich kleinen Kreise der Originalfläche nur in Ellipsen übergeführt, deren Gleichung die quadratische Differentialform (7 a) ist. Man kann sich von diesem Verhalten elastischer Flächen auf jedem Stück Gummi überzeugen. Es wäre aber verkehrt, wenn man hieraus schließen wollte, daß es sich hier um eine empirische Tatsache aus der Lehre von der Elastizität handelt. Dieser Teil der Elastizitätslehre ist vielmehr von empirischen Voraussetzungen noch völlig frei und ergibt sich einfach durch Anwendung von Sätzen der allgemeinen Größenlehre auf die zusammenhängenden Mannigfaltigkeiten. Wir wollen hier gleich vorwegnehmen, daß diese Unzerstörbarkeit der Regelmäßigkeit im kleinen den nervus probandi bildet für alle weiteren Behauptungen dieser Arbeit. Wir hatten in der Einleitung den induktiven Gesetzen der Naturwissenschaft die Gesetze der Induktion selber gegenübergestellt. Hier handelt es sich um ein solches Gesetz der Induktion, denn diese Regelmäßigkeit besagt im Grunde genommen nichts weiter, als daß jede Änderung einer stetigen Funktion für hinreichend kleine Änderungen der Variablen dem Wachstum dieser Variablen proportional

ist. Da dieses Gesetz des Empirischen, wie wir ausführlich zeigen werden, der Feststellung jeder empirischen Tatsache wurzelhaft zugrunde liegt, müssen wir es nach dem Kantschen Sprachgebrauch als ein Gesetz a priori bezeichnen. Als solches läßt es sich durch die Erfahrung weder bestätigen noch widerlegen. Das erste nicht, weil jeder Physiker überzeugt ist, daß die durch noch so genaue Messungen festgestellte Regelmäßigkeit in dem kleinen Bezirk, in dem man noch messen kann, immer nur einen vorläufigen Haltepunkt darstellt. Ebensowenig läßt es sich durch Beobachtungen widerlegen, denn bei der erfolgten Entdeckung einer Abweichung von ihm kann immer nur geschlossen werden, daß der Bereich der Messung noch nicht klein genug war. Schließlich beansprucht unser Prinzip strenge Gültigkeit nur im unendlich Kleinen, und dieses ist seiner Natur nach überhaupt keiner Messung zugänglich. Es wäre aber sehr kurzsichtig, wenn man aus den letzten Ausführungen schließen wollte, daß dieses Prinzip der Gleichförmigkeit und Regelmäßigkeit im kleinen überhaupt überflüssig ist, denn wenn es wie alle apriorischen Voraussetzungen — man denke z. B. an das Kausalprinzip, auf das unsere Ausführungen oben in gleicher Weise zutreffen würden — auch keine Tatsache im gewöhnlichen Sinne ist, so ist es dafür ein unentbehrliches Instrument der Erkenntnis. Ohne eine solche Voraussetzung könnte man offenbar weder von Geschwindigkeit noch von Beschleunigung noch von Dichte usw. reden, wenn diese Größen, wie das im allgemeinen der Fall ist, vom Ort und von der Zeit abhängen. Denn man kann von der Änderung einer Größe als abhängig von Ort und Zeit nur reden, wenn diese Größe in einem bestimmten Raum- und Zeitpunkt eindeutig fixierbar ist. So kann man von der Änderung der Richtung einer Kurve nur sprechen, wenn diese Richtung in der unmittelbaren Nachbarschaft dieses Punktes konstant ist usw. Unsere Aufgabe wird es sein, im weiteren Verlauf unserer Betrachtungen zu zeigen, daß ohne diese fundamentale Voraussetzung auch jede Vermessung einer inhomogenen räumlichen und zeitlichen Mannigfaltigkeit ausgeschlossen ist.

Wir wenden uns jetzt zur Untersuchung der Voraussetzung für die Vermeßbarkeit einer solchen inhomogenen Mannigfaltigkeit.

Für das Verständnis des Folgenden empfiehlt es sich, Figuren aus Papier auszuschneiden und mit diesen die geforderten Verschiebungen auf einer beliebigen krummen Fläche wirklich auszuführen. Man überzeugt sich so leicht, daß es immer möglich ist einen schmalen Papierstreifen auf einer krummer Fläche beliebig zu verschieben. Um weiter einzusehen, warum die Verschiebung einer nach zwei Richtungen ausgedehnten endlichen Figur auf einer solchen im allgemeinen nicht möglich ist, verschaffe man sich einen schmalen Papierstreifen



von zangenförmiger Gestalt. Man sieht dann bei der Verschiebung ohne weiteres, daß die Öffnung dieser Zange sich bei einer Verschiebung fortgesetzt ändert. Da nämlich diese Vorrichtung gezwungen ist, die Krümmung der Fläche mitzumachen, ist die Entfernung ihrer Enden voneinander nicht wie die Länge der dritten Seite eines Dreiecks nach dem ersten Kongruenzsatz nur von der Länge der beiden andern und von der Größe des Winkels zwischen ihnen abhängig, sondern durch die Krümmung der Fläche an der betreffenden Stelle mitbestimmt. Legen wir diese dritte Seite von vornherein fest, dadurch, daß wir die Enden der Zange ebenfalls durch einen Papierstreifen verbinden, so ist die freie Beweglichkeit dieses dreieckartigen Gebildes auf der Fläche nur möglich, wenn ihre Maßverhältnisse wie bei einer Ebene oder einer Kugelfläche so beschaffen sind, daß aus der Unveränderlichkeit der Schenkel der Zange und des Winkels zwischen ihnen wie beim ersten Kongruenzsatz sich die Unveränderlichkeit der Länge der Gegenseite bei jeder Bewegung ergibt. Man hätte von vornherein diesen Papierstreifen, mit denen man experimentiert, die geradlinige Form eines Lineals geben können. Sie würden dann beim Auflegen auf die Fläche sich zu Kurven biegen, die dem Ideal von geraden Linien so nahe stehen, wie es die Krümmung der Fläche gestattet. Man nennt Dreiecke, die solche geradlinigsten Kurven als Seiten haben, geodätische Dreiecke. Was wir hier an dem ersten Kongruenzsatz erläutert haben, muß für die übrigen auch gelten, wenn diese Dreiecke frei beweglich sein sollen. Diese Überlegungen lassen sich ohne weiteres auf den dreidimensionalen Raum übertragen, und es erhebt sich nun die Frage, wie die Maßverhältnisse in einem solchen Raum beschaffen sein müssen, damit die Kongruenzsätze in ihm für die geodätischen Dreiecke gelten, oder, was dasselbe besagt, damit starre Körper frei beweglich sind. Diese Frage ist von Riemann dahin beantwortet worden, daß es nur drei Mannigfaltigkeiten gibt, die dieser Forderung genügen. Solche Mannigfaltigkeiten, wir wollen sie homogene nennen, sind erstens der gewöhnliche Euklidische Raum, zweitens der sphärische Raum, dessen Maßverhältnisse bei geeigneter Wahl der Koordinaten durch die Gleichung

$$ds^2 = \frac{(1+u_1^2+u_2^2+u_3^2)(du_1^2+du_2^2+du_3^2)-(u_1du_1+u_2du_2+u_3du_3)^2}{(1+u_1^2+u_2^2+u_3^2)^2} \quad (8)$$

bestimmt sind und drittens der pseudosphärische Raum, dessen Maßverhältnisse sich charakterisieren lassen durch die Beziehung

$$ds^2 = \frac{(1-u_1^2-u_2^2-u_3^2)(du_1^2+du_2^2+du_3^2)+(u_1du_1+u_2du_2+u_3du_3)^2}{(1-u_1^2-u_2^2-u_3^2)^2}. \quad (9)$$

Wir wollen auf den Riemannschen Beweis nicht eingehen und nur, um diese Behauptung einigermaßen mit dem früheren in Beziehung zu setzen, bemerken, daß die Gleichung (8) beispielsweise, wenn wir u_3 gleich Null setzen, mit unserem Ausdruck 7a identisch ist, also die Maßverhältnisse auf derjenigen Ebene darstellt, auf die wir die Kugel $x^2+y^2+z^2=1$ abgebildet hatten. Auf ihr ist also die freie Bewegung einer Figur ebenso möglich wie auf einer Kugel. Da weiter der Ausdruck (9) kugelsymmetrisch gebaut ist, muß das auch für jede andere durch den Mittelpunkt gelegte Ebene gelten.

Aber nach einer andern Richtung müssen wir, selbst auf die Gefahr unsere Leser zu langweilen, diese nichteuklidischen Mannigfaltigkeiten noch diskutieren. Wir wollen nämlich die auf den ersten Blick befremdliche Frage aufwerfen, wie weit für ein Wesen, das in diesen homogenen nichteuklidischen Räumen lebt, die Entfernung vom Mittelpunkt bis an den Rand eines solchen Raumes ist, wenn wir sie den nichteuklidischen Verhältnissen entsprechend durch gleiche Schritte von der Länge ds messen. Da diese Gebilde bei unserer Koordinatenwahl kugelsymmetrisch sind, ist es gleichgültig, auf welchem Radius wir uns vom Mittelpunkt fortbewegen. Die Rechnung wird aber sehr vereinfacht, wenn

wir die Bewegung uns beispielsweise auf der u_1-Achse ausgeführt denken. Wir müssen dann in (8) und (9) u_2 und u_3 sowie du_2 und du_3 gleich Null setzen und erhalten im ersten Fall für das Differential des zu berechnenden Weges die Gleichung $ds = \frac{du_1}{1 + u_1^2}$, im zweiten Fall $ds = \frac{du_1}{1 - u_1^2}$. Durch Integration ergibt sich für den sphärischen Raum $s = \operatorname{arc\,tg} u_1$, für den pseudosphärischen $s = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + u_1}{1 - u_1}$. Die Diskussion dieser beiden Formeln lehrt folgendes. Lassen wir im ersten Fall u_1 von 0 bis ∞ wachsen, dann wächst der Weg s nur von 0 bis $\pi/2$. Der ganze Raum wird also in einer endlichen Anzahl von Einheitsschritten durchmessen. Im zweiten Fall lassen wir u_1 zunächst von 0 bis 1 wachsen und sehen, daß s schon in diesem Intervall von 0 bis ∞ wächst. Da sich diese Beziehungen in jeder Raumrichtung gleich verhalten, sind also nur die Punkte, die innerhalb der Fläche $u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 = 1$ liegen, durch eine endliche Anzahl von Schritten erreichbar. Machen wir jetzt von der Möglichkeit nichteuklidische Verhältnisse im Euklidischen Raum dadurch darzustellen, daß man die Gaußschen Koordinaten in demselben als rechtwinklige kartesische interpretiert, Gebrauch, dann stellen die sämtlichen Punkte des Euklidischen Raumes den sphärischen dar. Sie sind aber noch nicht ausreichend, denn bei einer Bewegung in radialer Richtung würde der sich bewegende Gegenstand, nachdem er den Weg $\pi/2$ zurückgelegt hat, gegen den Rand des Raumes stoßen. Das wäre aber nicht im Sinne der sphärischen Geometrie, denn die zyklometrische Funktion $s = \operatorname{arc\,tg} u_1$ besitzt über den Punkt $u_1 = \infty$ eine stetige Fortsetzung, wenn man u_1 von $+\infty$ noch $-\infty$ springen läßt und dann die Variable u_1 wieder zunehmen läßt. Wir müssen also bei diesem Euklidischen Modell die beiden unendlich fernen Punkte einer Geraden als einen rechnen und diesen genau so betrachten wie die endlichen Punkte. Dann kehrt der vom Mittelpunkt sich geradlinig bewegende Gegenstand ohne Richtungsänderung, nachdem er die Strecke 2π zurückgelegt hat, wieder zum Mittelpunkt zurück. Beim Euklidischen Modell des pseudosphärischen Raumes finden wir andere Verhältnisse. Seine sämtlichen Punkte werden schon durch die innerhalb der Euklidischen Kugel $u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 = 1$ liegenden Punkte abgebildet. Während bei der sphärischen Mannigfaltigkeit die Schrittlänge im Modell mit der Entfernung vom Mittelpunkt ungeheuer zunimmt, wird sie hier, wenn man sich der genannten Kugelfläche, die deswegen die Grenzkugel heißt, nähert, immer kleiner und zuletzt asymptotisch gleich Null. In dem einen Fall ist also der Euklidische Raum gewissermaßen zu eng; wir mußten die unendlich fernen uneigentlichen Punkte als gewöhnliche betrachten. In dem anderen Fall ist der Euklidische Raum zu weit; wir mußten alle Punkte außerhalb der Grenzkugel für uneigentliche erklären. Hierzu müssen wir nun einige Bemerkungen machen, die uns von erkenntnistheoretischer Wichtigkeit erscheinen. Man muß bedenken, daß solche Abbildungen zunächst nur einen didaktischen Zweck haben und muß sich hüten das Bild für die Sache zu nehmen. Tut man das, dann geht freilich der ganze Nimbus dieser interessanten Geometrien verloren. Verzichtet man dagegen auf solche Anschauungsstützen und betrachtet diese homogenen nichteuklidischen Mannigfaltigkeiten wie ihre Entdecker als ein frei schwebendes Begriffssystem, dann sind sie völlig frei von jeder Willkür und nicht nur mathematisch, sondern auch logisch von hohem Interesse. Denn sie sind das glänzendste Beispiel in der Geschichte der Wissenschaften für die Erkenntniskraft des mit Unrecht so verachteten reinen Syllogismus, indem sie zeigen, wie aus wenigen axiomatischen Definitionen sich auf rein logischem Wege in unbegrenzter Zahl neue Sätze gewinnen lassen. Eine Möglichkeit, die sich daraus erklärt, das die geometrischen Grundgebilde, Punkt, Gerade und Ebene usw. nicht für sich definiert werden, sondern sich gegenseitig durch ihren Ver-

knüpfungszusammenhang definieren. Dadurch ist ein Teil dieses Verknüpfungszusammenhanges schon definitorisch gesetzt, und es läßt sich verstehen, daß sich dieser Zusammenhang dann unbegrenzt erweitern läßt, sowie sich eine analytische Funktion unter gewissen Bedingungen in der ganzen Ebene finden läßt, wenn man sie für ein kleines Gebiet kennt.

Kommen wir jetzt noch einmal auf die Euklidischen Modelle zurück. Diese Veranschaulichung erschien zunächst nur als ein didaktisches Mittel. Bei genauerer Überlegung zeigt sich, daß wir bei einer solchen Abbildung doppelte Arbeit geleistet haben, denn schon die Beziehung des nichteuklidischen Kontinuums auf ein Gaußsches Koordinatensystem war eine Abbildung. Das ist ja der letzte Sinn der Einführung jedes Koordinatensystems in einem Kontinuum, daß dieses auf die Mannigfaltigkeit der reellen Zahlen abgebildet wird, und diese Zuordnung hat allerdings ihre sachliche Bedeutung. In einer begrifflich konstruierten Mannigfaltigkeit kann man freilich auch auf synthetischem Wege wie Euklides Geometrie treiben, zunächst ohne Benutzung der Zahlen. Ein physikalisches Kontinuum aber ist erst einer Messung zugänglich, wenn man es durch die Beziehung auf ein Koordinatensystem begrifflich bestimmt hat. Wenn wir das berücksichtigen, dann bekommen unsere Betrachtungen, die wir S. 138 über die Euklidischen Modelle angestellt haben, ein anderes Gewicht. Es gibt unter den drei homogenen Mannigfaltigkeiten schließlich doch nur eine, die sich restlos auf den Zahlenkörper abbilden läßt, und das ist die Euklidische. Ja, wir müssen weiter sagen, daß der Ausdruck abbilden hier nicht mehr zutreffend ist. Es besteht vielmehr eine vollkommene Kongruenz zwischen dem Zahlenkörper und dem Euklidischen Kontinuum. Durch diese innige Verschmelzung empfängt einerseits dieses Kontinuum erst die letzte begriffliche Klarheit, die ihm in dieser Weise keine der Konstruktionen der synthetischen Geometrie zu geben vermag, andererseits vollendet sich in ihr erst der Begriff der Zahl als Größe.

Denn die Zahlen sind von Haus aus als Träger der Reihenform etwas Diskretes, und es ist nicht einzusehen, wie wir in einer Welt, in der es nur abzählbare Einzeldinge gäbe, jemals zu dem Begriff des Zahlenkontinuums gelangen sollten. Wenn man zwischen je zwei Buchstaben des Alphabets wieder die 24 Buchstaben einschaltet und so fort und durch geeignete Indizes die Glieder der auf diese Weise erzeugten Reihenform unterscheidet, so vermindert sich nicht etwa der Abstand von zwei aufeinanderfolgenden Gliedern durch diese Einschaltung, denn sie haben ja nur eine Aufeinanderfolge und keinen Abstand. Wir würden auf solche Weise niemals von dem Begriff der Zahl als Anzahl (multitudo) zum Begriff der Zahl als Größe (magnitudo) gelangen und erst recht nicht zu den unendlich kleinen Größen erster, zweiter usw. Ordnung.

Die apriorische Voraussetzung für den Begriff der Zahlengröße ist die meßbare Mannigfaltigkeit, ebenso wie die zählbare Mannig-

faltigkeit die Voraussetzung des Begriffes der Anzahl ist. Erst durch den Wechselbezug dieser beiden gleich ursprünglichen Vorstellungen entsteht dasjenige einzigartige Erkenntnisinstrument, das Kant im Sinne hat, wenn er von der reinen Anschauungsform des Euklidischen Raumes spricht. Es ist historisch bedingt, wenn er dieses Euklidische Kontinuum für identisch hielt mit dem physikalischen Raum. Er sah eben keine andere Möglichkeit das Nebeneinander der Dinge in einem bestimmten Zeitpunkt in objektiver Weise zu ordnen. Die Relativitätstheorie hat nun, wie wir in der Einleitung ausgeführt haben, zum mindesten die Möglichkeit eines allgemeineren Typus der Erfahrung nachgewiesen. Es läßt sich das Weltgeschehen in eindeutiger Weise in einem Funktionalzusammenhang ordnen, wenn das physikalische Kontinuum analog einer beliebigen gekrümmten Fläche von Punkt zu Punkt anders geartete Meßverhältnisse besitzt. Aber, wie wir im nächsten Kapitel zeigen werden, ist die tatsächliche Vermessung eines solchen Kontinuums nur möglich, wenn es in seinen kleinsten Teilen ebenso ein Euklidisches ist, wie jede gekrümmte Fläche, die ja auch in einem hinreichend kleinen Bezirk als eben angesehen werden kann.

Voraussetzungen für die praktische Vermeßbarkeit eines inhomogenen physikalischen Kontinuums.

Ein meßbares Kontinuum hatten wir früher als ein solches definiert, in dem es möglich ist, den Abstand zweier beliebiger Punkte zahlenmäßig zu vergleichen. Das ist in einem physikalischen Kontinuum praktisch nur ausführbar, wenn es frei bewegliche starre materielle Punktsysteme (Meßkörper) gibt, die man der Reihe nach mit den festen Punkten zur Deckung bringen kann. Solche Meßkörper von endlicher Größe kann es nach dem früheren nur in den drei homogenen Mannigfaltigkeiten geben.

Hier könnte jemand einwenden, daß es doch eigentlich nur im Euklidischen Raum wirklich starre Körper gäbe und sich dabei auf die früher erwähnten Euklidischen Modelle des sphärischen und pseudosphärischen Raumes berufen. Hier zeige es sich deutlich, daß diese „festen“ Körper nur durch eine unberechtigte Erweiterung sich noch unter diesen Begriff subsummieren ließen. Wenn man hier erwidern wollte, daß diese Körper trotz ihrer scheinbaren Deformationen deswegen zu den festen gerechnet werden müßten, weil die Anzahl der Einheitsstäbe, die man zwischen zwei Punkte legen könnte, sich infolge der Bewegung nicht ändern würde, so würde man vielleicht die Antwort erhalten, daß hier eben das proton pseudos der ganzen Messung läge. Es wäre aber nicht statthaft, Längen durch Zählen von solchen materiellen Stäben zu ermitteln, da diese Stäbe sich ja ebenso deformierten wie die zu messenden Längen. Diese Einwände



aber lassen sich radikal dadurch beseitigen, daß man sich den Sinn einer Messung klarmacht. Gewiß wird schon durch die Wahl eines Koordinatensystems ein willkürliches Moment in die Angelegenheit hineingetragen, und wenn man sich dies Koordinatensystem anschaulich deuten will, so ist das wiederum nicht ohne Willkür möglich. So können wir das durch die Abstandsfunktion 7a charakterisierte zweidimensionale Kontinuum sowohl als Kugelfläche $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ wie als Projektion der Punkte dieser Fläche auf die S. 135 erwähnte Tangentialebene auffassen. Aber die Willkür der anschaulichen Deutung einer Messung geht — und das ist der entscheidende Punkt — in die Resultate der Messung selbst nicht ein. Eine solche hat nämlich zuletzt nur die Aufgabe, ein Zusammenfallen von Punkten eines bewegten Körpers mit anderen zu konstatieren. Denn nur von diesem Zusammenfallen (und von dem Zustand, in dem sich die betreffenden Punkte befinden, wenn sie benachbart sind) hängt nach dem Kausalgesetz das Geschehen ab. Für die Konstatierung solcher Koinzidenzen ist es aber offenbar gleichgültig, ob man z. B. die Bewegung von Figuren auf der Kugeloberfläche oder die ihrer Projektionen auf der Tangentenebene verfolgt.

Wir haben jetzt also die physikalischen Voraussetzungen für die Meßbarkeit einer inhomogenen Mannigfaltigkeit zu ermitteln. Wir erinnern zunächst an unsere Betrachtungen auf S. 137. Wir hatten an dem Paradigma einer gekrümmten Fläche festgestellt, daß es schon bei einer zweidimensionalen inhomogenen Mannigfaltigkeit unmöglich ist, starre Punktgebilde zu verschieben, wenn sie nach mehr als einer Richtung in endlicher Weise ausgedehnt sind. Man könnte nun zunächst an ein streifenförmiges Gebilde als Meßinstrument denken, denn ein solches ließe sich auf der Fläche ohne Verzerrung bewegen. Könnte man sich ein solches von geodätischer Gestalt verschaffen, so würde es auf der Fläche genau so verwendbar sein wie ein geradliniger starrer Maßstab auf der Ebene. Die geodätische Linie ist nach ihrer Definition entweder die geradeste Kurve oder die kürzeste Verbindungslinie von zwei nicht zu weit entfernten Punkten. Wir wollen zunächst einmal den Versuch machen, mit Hilfe der ersten dieser beiden Eigenschaften der geodätischen Linie uns einen geodätischen Maßstab zu konstruieren. Als geradeste Kurve mußte die geodätische Linie mit sich selbst kongruent bleiben, wenn man sie um zwei ihrer Punkte dreht, denn wie die gerade Linie ist sie, wenigstens wenn die beiden Punkte nicht zu weit entfernt sind, durch sie vollkommen bestimmt. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht hinreichend, um sie zu konstruieren, denn sie teilt sie mit anderen Kurven. So ist im Gravitationsfeld der Erde auch die Kurve, die eine frei hängende Kette bildet, durch die beiden Aufhängepunkte und durch die Länge der Kette bestimmt. Auch sie bleibt bei einer Drehung mit sich selbst kongruent. Aber, wird man sofort einwenden, eine solche Kettenlinie ist nicht die kürzeste Verbindungslinie zwischen den Punkten. Versuchen wir also unter Verwendung dieser zweiten Eigenschaft uns einen geodätischen Maßstab zu beschaffen. Hierbei scheiden zunächst alle Eigenschaften der materiellen Dinge aus, die durch eine Änderung ihres inneren Zustandes bedingt sind, denn diese lassen sich überhaupt erst feststellen, nachdem die geometrischen bekannt sind. So kann man nicht darauf hinweisen, daß es durch Anwendung von Spannungen möglich ist, die Kettenlinie gerade zu strecken, ganz abgesehen davon, daß in einem Gravitationsfelde auch die größten Spannungen dazu nicht ausreichen würden.

Es muß also auf rein geometrischem Wege möglich sein, durch Längenmessung festzustellen, welche Verbindungslinie von zwei Punkten die kürzeste ist. Die einzige Möglichkeit, eine solche Längenmessung vorzunehmen, besteht darin, daß man eine starre, hinlänglich kurze Einheitsstrecke auf der zu messenden Kurve abträgt. Dabei ist es nicht nötig und nach dem vorigen zunächst auch gar nicht möglich, dieser Einheitsstrecke selbst eine geodätische Form zu geben. Solche Messungen können auch mit jedem beliebigen zirkelartigen Instrument

geschehen. Ein solches hätte aber, wenn es von endlicher Ausdehnung ist, wie die schon auf Seite 138 erwähnte Frage, die Eigentümlichkeit, daß seine Öffnung sich bei der Verschiebung dauernd ändern würde, und daß diese Änderungen noch obendrein von der zufälligen Form des Instruments abhingen. Wenn nun nicht wenigstens mit zunehmender Verkleinerung der Dimensionen dieses Instruments diese Änderungen immer mehr und mehr schwänden, würde es in der Tat überhaupt nicht möglich sein, noch eine Messung vorzunehmen. Die eine Forderung, die wir der Möglichkeit einer Messung wegen an das Kontinuum stellen müssen, ist also die, daß unser Zirkel, wenn er nur hinlänglich klein ist, bei einer Bewegung in demselben seine Zirkelöffnung nicht ändert. Weiter müssen wir aber fordern, daß diese Eigenschaft für alle hinlänglich kleinen zirkelförmigen Gebilde, die wir aus einem Stück starrer Materie herausschneiden können, vorhanden ist, ganz unabhängig von der Form, die wir ihnen gaben. Denn wenn diese sich nicht alle in gleicher Weise für die Messung eigneten, würden wir gar keine Möglichkeit haben zu entscheiden, welche von ihnen brauchbar sind und welche nicht, da sich keins von diesen Gebilden vor den anderen auszeichnen läßt. Wenn sich aber alle diese Gebilde ohne Änderung des Abstandes von zwei beliebigen ihrer Punkte — denn was für die Öffnung gilt, muß natürlich für jedes andere Punktepaar auch gelten — bewegen lassen, muß sich auch das kleine Stück Materie, aus dem sie herausgeschnitten werden können, als Ganzes frei bewegen lassen, ohne daß die Punkte auf ihm ihre gegenseitige Lage zueinander ändern.

Wir haben damit also schließlich als notwendige Bedingung für die Vermeßbarkeit einer inhomogenen Mannigfaltigkeit die freie Beweglichkeit eines infinitesimalen starren Körpers nachgewiesen, daß diese Bedingung auch hinreichend ist, ist leicht einzusehen, da man mit ihm jede Kurvenlänge und jeden Winkel zwischen zwei Kurven bestimmen kann.

Ermittlung der Abstandsfunktion unter der Voraussetzung der freien Beweglichkeit eines infinitesimalen Körpers im Anschluß an Helmholtz.

Die allgemeinsten Gleichungen für die Ortsveränderung eines elastischen Mediums, dessen Punkte zu Beginn die Koordinaten x^i besaßen, und die nach der in der Zeit t ausgeführten Bewegung die Koordinaten x'_i besitzen sollen, sind

$$x'_i = f_i(x_1 x_2 x_3 t) \quad \text{oder nach } x_i \text{ aufgelöst} \quad x'_i = \varphi_i(x'_1 x'_2 x'_3 t), \tag{1}$$

wo die f_i und φ_i beliebige stetige differenzierbare Funktionen sein sollen. Nach ihnen geht der Nachbarpunkt von x_i mit den Koordinaten $x_i + dx_i$ wieder in den Nachbarpunkt von x'_i mit den Koordinaten $x'_i + dx'_i$ über, so daß also

$$x_i + dx_i = \varphi_i(x'_1 + dx'_1 \;\; x'_2 + dx'_2 \;\; x'_3 + dx'_3 t)$$

ist. Entwickeln wir diese Gleichungen in eine Taylorsche Reihe, so ergibt sich nach Subtraktion von (1)

$$dx_i = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_1} dx'_1 + \frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_2} dx'_2 + \frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_3} dx'_3. \tag{2}$$

Diese drei Gleichungen stellen bei einer Bewegung, die den Punkt x_i in x'_i überführt, die Beziehungen dar zwischen den Koordinaten der Nachbarpunkte vor und nach der Bewegung. Durch ein solches System von Gleichungen ist also die neue Lage des infinitesimalen Körpers bestimmt. Da jeder starre Körper sich noch auf dreifach unendliche Weise in eine neue Lage bringen läßt, wenn einer seiner Punkte x'_i festgelegt ist, entsprechend der ∞^3 möglichen Drehungen um diesen Punkt, muß es auch ∞^3 solcher Systeme (2) geben. Es hängen also die Koeffizienten $\frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_k}$, wenn wir Deformationen ausschließen, noch von drei unabhängigen Parametern ab. Wählen wir für diese drei Parameter ein anderes Zahlentripel als in (2) und bezeichnen die diesen neuen Zahlen entsprechenden Koeffizienten und die zugehörigen Werte der x'_i durch Überstreichen, so erhalten wir beispielsweise ein zweites solches System (2):

$$d x_i = \overline{\frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_1}}\, \overline{d x'_1} + \overline{\frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_2}}\, \overline{d x'_2} + \overline{\frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_3}}\, \overline{d x'_3}.$$

Eliminieren wir die Koordinaten der alten Lage $d x_i$, so ergibt sich

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_i}\, d x'_1 + \frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_2}\, d x'_2 + \frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_3}\, d x'_3 = \overline{\frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_1}}\, \overline{d x'_1} + \overline{\frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_2}}\, \overline{d x'_2} + \overline{\frac{\partial \varphi_i}{\partial x'_3}}\, \overline{d x'_3}. \quad (3)$$

Halten wir auf der linken Seite die drei Parameter fest und geben ihnen auf der rechten die ∞^3 möglichen Werte, so erhalten wir die den sämtlichen Drehungen entsprechenden linearen Transformationen. Fassen wir jetzt die relativen Koordinaten derjenigen Punkte ins Auge, die von dem Punkte x'_i einen bestimmten Abstand ds haben. Sie liegen nach der Definition der Abstandsfunktion auf einer x'_i umgebenden Fläche mit der Gleichung

$$d s = \varphi\, (x'_1\, x'_2\, x'_3\, d x'_1\, d x'_2\, d x'_3).$$

Da die x'_i im Rahmen dieser Betrachtung die Koordinaten eines festen Punktes sind, können wir sie auch schreiben

$$d s = \varphi\, (d x'_1\, d x'_2\, d x'_3). \quad (4)$$

Bei jeder Drehung bleiben die Punkte, die ursprünglich auf dieser Fläche lagen, auf derselben. Setzen wir also in (4) statt der dx'_i irgend eines der durch (3) bestimmten Wertetripel $\overline{d x'_i}$, so muß die Funktion φ ihren früheren Wert ds behalten. Dadurch ist ihre Natur aber mit Notwendigkeit bestimmt, denn es läßt sich beweisen, daß die einzige Funktion der dx'_i, die durch ∞^3 lineare Transformationen in sich selbst übergeführt wird, und die wie ds unendlich klein von der ersten Ordnung ist, die Quadratwurzel aus einer quadratischen Differentialform der Variablen $d x'_i$ ist.

Wenn man die Gleichungen (3) nach den dx'_i auflöst, so nehmen sie dieselbe Form wie die Gleichungen (3) des ersten Kapitels an

$$(dx'_i = a_{i1}d\bar{x}_1 + a_{i2}d\bar{x}_2 + a_{i3}d\bar{x}_3).$$

Setzt man diese Werte in die Differentialform

$$ds^2 = \sum_1^3 g_{ik}dx_i dx_k$$

ein, so geht sie in sich selbst über. Durch Gleichsetzen der sechs Koeffizienten von $\sum g_{ik}dx_i dx_k$ und $\sum \bar{g}_{ik}d\bar{x}_i d\bar{x}_k$, erhält man wie auf S. 132 die sechs Bedingungsgleichungen für die a_{ik}. Da neun Größen a_{ik} vorhanden sind, gibt es in der Tat noch drei Freiheitsgrade für die ∞^3 möglichen Drehungen.

Wenn Reichenbach (Relativitätstheorie und Erkenntnis a priori) meint, daß ein Fortschritt der Erkenntnis uns nötigen könnte, das Linienelement anders zu messen und als Beispiel die vierte Wurzel aus einer Differentialform vierter Ordnung anführt, so ist das also deswegen ausgeschlossen, weil die 15 Koeffizienten derselben eine freie Beweglichkeit im Infinitesimalen ausschließen würden.

Da es sich hier um eine rein mathematische Angelegenheit handelt, wollen wir den Beweis nicht wiederholen und uns mit dem Hinweis begnügen auf die Mitteilung eines solchen von Schur, die Laue in seinem Werke: Die allgemeine Relativitätstheorie, auf S. 253 wiedergibt.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß die pythagoreische Natur des Linienelements ($ds^2 = \Sigma g_{ik}dx_i dx_k$) sich schon aus der Forderung der freien Drehbarkeit eines infinitesimalen Körpers um jeden vorgegebenen Raumpunkt ergibt, denn der angedeutete Beweis stützt sich nur auf die Gültigkeit der ∞^3 Gleichungen (3). Es wäre also in diesem Zusammenhang möglich eine Geometrie aufzubauen, die die starre Translation des infinitesimalen Körpers nicht voraussetzt. Einen solchen Versuch hat neuerdings Weyl unternommen. In dieser Weylschen Geometrie ändern sich die Maßzahlen eines infinitesimalen Vektorenellipsoids bei einer kongruenten Verpflanzung dieses Vektorenkörpers proportional, und zwar ist der Faktor, mit dem man die Vektoren multiplizieren muß, um ihre Länge an einem bestimmten Ort zu erhalten, eine Funktion dieses Ortes. Während also in dem euklidischen Raum eine Länge, die man mit ihrem einen Endpunkt längs einer geschlossenen Kurve so verschiebt, daß zwei benachbarte Lagen parallel sind, zuletzt wieder völlig mit sich selbst zur Deckung gelangt, ist in dem Riemannschen Raum dieses im allgemeinen nicht der Fall. Sie hat nur noch die alte Größe, aber nicht mehr die alte Richtung. In dem Weylschen Raum ist auch das nicht mehr der Fall. Sie hat auch eine andere Größe. Je kleiner aber die Bahnkurve ist, desto mehr verschwinden alle diese Differenzen, so daß auch die Weylsche Geometrie im Infinitesimalen in die euklidische übergeht. Diese muß denn auch Weyl be dem Begriff der infinitesimalen kongruenten Verpflanzung ausdrücklich voraussetzen[1]). Hieran knüpft nun Reichenbach eine Bemerkung. Er meint, daß auch noch folgende Erweiterung möglich wäre. Es könnte eine Geometrie existieren, bei der eine Strecke nur infolge ihrer Drehung um einen Endpunkt ihre Länge ändern könnte. Es gäbe eben keine allgemeinste Geometrie. Hierzu ist zu sagen, daß diesen Fall auch Helmholtz ins Auge gefaßt hat. Als Beispiel führt er an, daß eine solche Länge sich ihrem Drehungswinkel proportional vergrößern könnte und glaubt deswegen noch durch ein besonderes Axiom, das Monodromieaxiom, diese Möglichkeit ausschließen zu müssen, um zur nichteuklidischen Geometrie zu gelangen. Er setzt also ausdrücklich voraus, daß eine

[1]) Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., S. 109 ff.



Länge bei einer Drehung um 360^0 wieder mit sich selbst zur Deckung gelangt. Die Verhältnisse liegen hier insofern eigentümlich, als der Aufbau einer ebenen Geometrie dieses Axiom in der Tat erfordern würde. Deswegen glaubte Helmholtz es auch für den Raum fordern zu müssen. Hier ist es aber, wie Lie und andere bewiesen haben, schon eine Konsequenz der von uns geforderten freien Drehbarkeit eines Vektorkörpers.

Wir hatten auf S. 134 bemerkt, daß ein zweidimensionales homogenes Kontinuum sich als Fläche in den dreidimensionalen euklidischen Raum einbetten läßt und hatten dieses dann durch Verzerrung auf eine euklidische Ebene abgebildet. Hierbei hatten wir konstatiert, daß trotz der Verzerrung sich die unendlich kleinen Kreise auf der Fläche nur zu Ellipsen deformieren. Dasselbe Prinzip von der Unzerstörbarkeit der Regelmäßigkeit im kleinen finden wir jetzt für das dreidimensionale inhomogene Kontinuum bestätigt. Stellen wir uns wieder dieses Kontinuum dadurch anschaulich dar, daß wir die Gaußschen Koordinaten in ihm als kartesische im gewöhnlichen Raume deuten, so sehen wir, daß der Ort aller Punkte, die von einem beliebigen festen denselben infinitesimalen Abstand ds haben, ein bestimmtes den Punkt umgebendes Ellipsoid mit festen Hauptachsenrichtungen ist. Wenn wir uns nun also ein solches Ellipsoid mit starrer Materie erfüllt denken und diesen Körper um einen Mittelpunkt drehen, dann ändert sich, wie bei der Drehung einer Kugel, die äußere Gestalt und Lage des Körpers im Raum nicht. Verschieben wir ihn, so nimmt er im allgemeinen an jedem Ort die Form eines Ellipsoids mit anderen Hauptachsenrichtungen und Hauptachsengrößen an. Doch handelt es sich dabei um eine Änderung, die wie die fingierte auf S. 132 nur von einem außenstehenden Beobachter bemerkt werden kann, während ein Beobachter, der an den Bewegungen teilnimmt und seine Messung mit lokalen Maßstäben ausführt, immer nur feststellt, daß er sich im Mittelpunkt einer starren Kugel befindet. Er findet bei jeder Messung in seiner Umgebung euklidische Verhältnisse vor.

Auf diese Weise hat Helmholtz den Nachweis erbracht, daß es auch dann noch möglich ist, die Gesamtbeobachtungen in einem Funktionalzusammenhang zu ordnen, wenn sich das Geschehen in einem inhomogenen Raum abspielt, vorausgesetzt, daß dieser in seinen kleinsten Teilen als eben angesehen werden kann oder, was dasselbe besagt, daß ein infinitesimaler starrer Körper in ihm frei beweglich ist. Wir haben uns nun mit der Frage zu beschäftigen, ob damit der allgemeinste Typus einer möglichen Erfahrung erreicht ist. Da die Welt ein vierdimensionales Kontinuum darstellt, denn im Weltgeschehen ist jedes punktuelle Ereignis durch die Angabe von vier Zahlen bestimmt, nämlich drei zur Angabe seines Ortes im Raum und eine zur Angabe

seiner Stellung in der Zeit, muß es auffallen, daß in den Bewegungsgleichungen 1 die Zeit nur eine nebensächliche Rolle spielt. Der Grund liegt darin, daß entsprechend den Voraussetzungen der klassischen Mechanik dem Wachstum der Zeit eine weitgehende Beschränkung auferlegt ist. Es sind nämlich von vornherein nur solche Veränderungen ins Auge gefaßt, bei denen die Zeit an allen Raumpunkten gleichmäßig wächst. Um die Voraussetzungen, die in diesem tempus absolutum quod aequabiliter fluit liegen, klar hervortreten zu lassen, wollen wir uns in den verschiedenen Raumpunkten objektiv gleich beschaffene ideale Chronometer an den materiellen Gegenständen befestigt denken. Wenn eine solche absolute Zeit existiert, muß es durch eine einmalige Regulierung dieser Uhren möglich sein, zu erreichen, daß bei jeder Bewegung eines materiellen Dinges die auf diesem befindlichen Chronometer immer dieselbe Zeigerstellung anzeigen wie die festen Chronometer, an denen sie grade vorbeigleiten. Die Relativitätstheorie bestreitet, daß das im allgemeinen möglich ist. Nach ihr hängt die

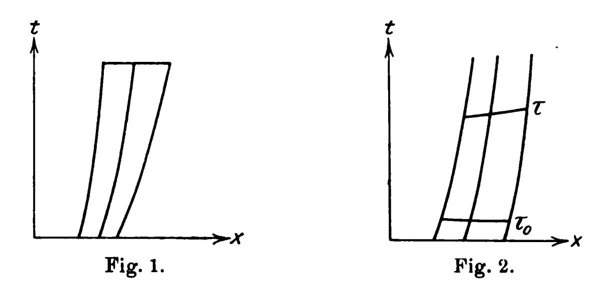


Fig. 1. Fig. 2.

Ganggeschwindigkeit einer Uhr von deren Bewegung ab. Wie wir schon oben ausgeführt haben, ist es nicht unsere Aufgabe zu entscheiden, ob die klassische Mechanik oder die Relativitätstheorie mit ihren Behauptungen über das empirische Verhalten der Dinge, und dazu gehört auch eine solche Behauptung über die Ganggeschwindigkeit von bewegten Uhren, recht hat, sondern wir haben nur zu fragen, ob der allgemeinere Typus einer Erfahrung, die die Relativitätstheorie behauptet, noch denkbar ist. Wir wollen zu diesem Zweck diese beiden Typen konfrontieren. Wenn wir uns auf die Bewegungen von Punkten auf einer Geraden oder auf einer Ebene beschränken, haben wir die dritte Dimension im Raum zur graphischen Darstellung der Ortsveränderungen dieser Punkte zur Verfügung. In den Fig. 1 und 2 sind in der (xt) Ebene die Ortsveränderungen der Punkte auf der x-Achse graphisch dargestellt. In Fig. 1 liegen, entsprechend der Voraussetzung der alten Mechanik, die gleichzeitigen Ereignisse auf einer von den Parallelen zur x-Achse. Wir können also anschaulich

sagen, daß in der alten Physik nur Parallelverschiebungen der Zeitebene möglich sind. In der Relativitätstheorie existiert eine von Willkür freie Definition des zeitlichen Zustandes der Welt als die Gesamtheit aller Ereignisse in einem bestimmten Zeitpunkt überhaupt nicht. Man muß, wenn man der Zeitkoordinate von vornherein ebensowenig eine beschränkende Bedingung auferlegen will wie den Raumkoordinaten, die Möglichkeit offen lassen, daß das vierdimensionale Kontinuum Welt auch in bezug auf diese Zeitkoordinate inhomogen ist und sich infolgedessen nur noch auf solche Koordinaten beziehen läßt, die in ihrer völligen Allgemeinheit den Gaußschen entsprechen. Man denke sich zur Einführung eines solchen die zusammenhängenden Punkte einer elastischen Substanz, die als Bezugskörper fungieren soll, in beliebiger Weise, wie wir das früher geschildert haben, auf dreidimensionale Gaußsche Koordinaten bezogen, und in jedem dieser Raumpunkte zur Charakterisierung seiner aufeinanderfolgenden zeitlichen Zustände Uhren angebracht, über deren Gang nur vorausgesetzt werden soll, daß benachbarte eine nur wenig abweichende Zeigerstellung aufweisen. Als gleichzeitig sollen jetzt ganz willkürlich diejenigen Ereignisse bezeichnet werden, die stattfinden, wenn die mit ihnen fest verbundenen Uhren dieselbe Zeigerstellung t aufweisen. In Fig. 2 sind für die Punkte der x-Achse die Zeigerstellungen t wieder als kartesische Koordinaten in der xt-Ebene gezeichnet, denken wir uns nun ein mit Uhren versehenes Stück Materie (man stelle es sich in Form eines Gestänges vor) aus dem Bezugskörper herausgelöst und in beliebiger Weise verzerrt und verschoben. Dann wird der Gang der Uhren auf ihm bei der Bewegung von den festen Uhren, an denen sie vorbeigleiten, im allgemeinen abweichen. (Man denke an den Einfluß der Gravitationspotentiale und an das Uhrenparadoxon.) Infolgedessen wird sich die Fläche, auf der die bewegten Punkte, die im Sinne unserer Definition sich in gleichem zeitlichen Zustand befinden, liegen, krümmen und verzerren. In Fig. 2 sind für die bewegten Punkte der x-Achse die Weltlinien gezeichnet ebenso wie die Spuren der Zeitfläche für zwei verschiedene Stadien der Bewegung. Man sieht, daß jetzt auch beliebige Drehungen und Deformationen der Zeitfläche zugelassen sind. Von einem materiellen Punkt, der sich an einem Ort P $(x\,y\,z)$ in dem Moment befindet, in dem die dortige lokale Uhr die Zeit t anzeigt, sagt man, er ist im Weltpunkt P. Unter Benutzung dieses Begriffs läßt sich jetzt die Verschiebung eines mit Uhren versehenen deformierbaren Gestänges folgendermaßen fassen. Durch eine Verschiebung werden die Punkte der bewegten Substanz, die sich in Weltpunkten P_0 $(x_0\,y_0\,z_0\,t_0)$ befanden, als ihre mitbewegten

Uhren die gleiche Zeigerstellung τ_0 besaßen, nach Weltpunkten $P(xyzt)$ übergeführt, wenn die bewegten Uhren die gleiche Zeigerstellung τ erreicht haben. Der analytische Ausdruck für eine solche Verschiebung ist ein System von vier Gleichungen, das die Berechnung der Weltpunkte nach der Verschiebung gestattet, wenn sie vor derselben bekannt sind. Sie lauten

$$\left.\begin{aligned} x &= f_1(x_0\, y_0\, z_0\, t_0) \\ y &= f_2(x_0\, y_0\, z_0\, t_0) \\ z &= f_3(x_0\, y_0\, z_0\, t_0) \\ t &= f_4(x_0\, y_0\, z_0\, t_0) \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Es bleibt jetzt noch der Nachweis zu führen, daß unter den geschilderten allgemeinen Verhältnissen eine Erfahrung möglich ist. Zu dem Punkt ist zunächst zu bemerken, daß für jede vorgegebene Verschiebung sich die Gleichungen 5 ermitteln lassen, denn diese enthalten nichts, was nicht unter allen Umständen der Beobachtung zugänglich ist. Sie stellen nämlich nur noch die Beziehung zwischen den Koinzidenzen vor und nach der Verschiebung auf. Unter einer Koinzidenz versteht man bekanntlich das Zusammentreffen von zwei materiellen Punkten, die sich jeder in einem bestimmten zeitlichen Zustand befinden. Man braucht also nur festzustellen, in welchen Weltpunkten sich die bewegten Uhren befinden, wenn sie die Zeigerstellung τ_0 und weiter, wenn sie die Zeigerstellung τ aufweisen. Dadurch erhält man beliebig viele zugehörige Wertepaare $xyzt$ und $x_0 y_0 z_0 t_0$, durch die sich nach den Methoden der Analysis die Funktionen f_i bestimmen lassen müssen. Ebenso wie es nur e i n e Grundvoraussetzung in der Physik gibt, und das ist die Möglichkeit, Koinzidenzen beobachten zu können, so gibt es auch nur e i n e Grundforderung, und die ist, aus einer Anzahl beobachteter Koinzidenzen die übrigen voraussagen zu können. Hier sind wir nun endlich bei dem M i n i m u m von Bedingungen angelangt, unter denen noch Erfahrung möglich ist. Die Forderung, Koinzidenzen voraussagen zu können, ist äquivalent mit der andern, der prinzipiellen Vermeßbarkeit des Kontinuums, und damit haben wir den Anschluß an unsere früheren Betrachtungen gewonnen. Wir können uns jetzt kurz fassen. Das Kontinuum ist vermessen, wenn jedem Paar von benachbarten Weltpunkten eine bestimmte Funktion

$$ds = \varphi(dx\,dy\,dz\,dt) \qquad (6)$$

zugeordnet ist.

Um diese auf experimentellem Wege ermitteln zu können, muß es unter den raum-zeitlichen Gebilden auch solche geben, deren Weltpunkte trotz der Bewegung einen unveränderlichen Abstand behalten.



Welche Gebilde diese Eigenschaft haben, kann freilich nur die Erfahrung lehren, genau wie in der alten Physik diese ja auch erst zeigen kann, welche Körper das Ideal der Starrheit ausreichend realisieren. Wir werden nachher, damit diese Betrachtungen nicht in der Luft schweben, noch angeben, welche Gebilde nach Ansicht der Relativitätstheorie sich zu Meßinstrumenten eignen. Bringen wir jetzt zunächst unseren Gedankengang zu Ende. In einem vierdimensionalen Kontinuum muß ein infinitesimaler starrer Meßkörper 10 Freiheitsgrade besitzen, und wenn wir nur die Drehungen um einen festen Weltpunkt ins Auge fassen, muß er noch deren 6 haben. Es gibt nämlich außer den ∞^3 Drehungen im Raum noch ∞^3 Drehungen in der Zeit. Durch Differentiation der Gleichungen 5 erhalten wir durch Rechnungen, die denen auf S. 143 ff. völlig analog sind, entsprechend den jetzt geforderten 6 Freiheitsgraden ∞^6 lineare Transformationen, durch welche die Form 6 in sich selbst übergeführt werden muß. Man kann nun den auf S. 145 erwähnten Schurschen Beweis ohne Schwierigkeit auf das vierdimensionale Kontinuum ausdehnen und damit ist auch für dieses der Nachweis geführt, daß die Abstandsfunktion der vier Variablen die Quadratwurzel aus einer quadratischen Differentialform der Variablen sein muß.

Wir wollen jetzt zum Schluß unserer Arbeit noch kurz angeben, welche Bewegungen starrer, mit Zeitmessern versehener Punktsysteme nach den Lehren der Relativitätstheorie als reine Drehungen in der Zeit aufzufassen sind. Zu diesem Zweck denken wir uns zunächst in einem Inertialsystem einen in der x-Achse liegenden Stab aus der Ruhlage so beschleunigt, daß keine Spannungen in ihm auftreten. Das geschieht in der einfachsten Weise, wenn wir seinen Punkten das Weg-Zeit-Gesetz $x^2 - c^2 t^2 = x_0^2$ vorschreiben, wo die verschiedenen Werte von x_0 die Koordinaten seiner Punkte zu Beginn der Bewegung ($t = 0$) sind. Die in Fig. 2 gezeichneten Weltlinien seiner Punkte wären also in diesem Spezialfall in bezug auf den Koordinatenanfangspunkt ähnliche und ähnlich liegende Hyperbeln. Da in dem Inertialsystem die raum-zeitliche Entfernung die Größe $\sqrt{x^2 - c^2 t^2}$ besitzt, bleibt also in der $(x\,t)$-Ebene die Entfernung jedes der Punkte des Stabes vom Anfangspunkt gleich der ursprünglichen x_0. Teilen wir jetzt unseren Stab von der Mitte aus in Zentimeter ein und lassen in der Mitte in gewissen Abständen kurze Lichtsignale aufblitzen. Durch die nach beiden Seiten über den Stab gleitenden Lichtstreifen wird die Einteilung stückweise beleuchtet, und durch dieses momentane Aufhellen der Teilstriche wird ein solcher Stab gewissermaßen ebenso mit Ereignissen bedeckt, wie in der alten Physik ein Eichstab mit Marken. Die Aufhellung von zwei mit denselben Zahlen versehenen Marken sollen zwei zusammengehörige Ereignisse heißen. In einer früheren Arbeit (vgl. ZS. f. Phys. **12**, 191 ff.) hatten wir nachgewiesen, daß, wenn unser Stab nicht zu lang ist, die raum-zeitliche Verbindungsstrecke zweier solcher zusammengehöriger Ereignisse in ihrer Verlängerung durch den Koordinatenanfangspunkt geht, und daß ihre Länge einfach gleich der Entfernung der beiden Marken in Zentimetern ist. Eine solche Verbindungsstrecke dreht sich also mit anderen Worten wie ein starrer Gegenstand in der (xt)-Ebene um den Koordinatenanfangspunkt. Eine solche Vorrichtung läßt sich daher, wenigstens

im Prinzip, zur Messung der raum-zeitlichen Entfernung von zwei Weltpunkten benutzen, wenn diese Entfernung raumartig ist. Diese Messung läßt sich auch im Gravitationsfelde ausführen, wenn die Länge des Stabes so begrenzt ist, daß das Feld in seinem Bereich als homogen angesehen werden kann. Die durch das oben angeführte Weg-Zeit-Gesetz beschriebene Bewegung ist bekanntlich dadurch charakterisiert, daß die Ruhbeschleunigung γ_0 für jeden Weltpunkt den konstanten Wert c^2/x_0 besitzt. (Man achte auch auf die bemerkenswerte Analogie zwischen der Formel $\gamma_0 = c^2/x_0$ und der aus der klassischen Mechanik bekannten Formel für die Kreisbewegung $\gamma = v^2/r$.) Da wir den Wert von γ_0 beliebig vorschreiben können, erhalten wir ∞' solcher Drehungen in der (xt)-Ebene, und da wir jedem Körper außer dieser Ruhbeschleunigung in der x-Richtung noch entsprechende in der y- und z-Richtung mitteilen können, gibt es in der Tat, wie wir oben angeführt haben, ∞^3 Drehungen in der Zeit.

Zusammenfassung.

1. Das induktive Verfahren der Naturwissenschaften findet seinen Rechtsgrund in dem gesetzmäßigen Verhalten der Naturobjekte. Dasjenige Minimum von Gleichförmigkeit und Regelmäßigkeit, das mit dem Begriff dieses gesetzmäßigen Verhaltens der Objekte mit Notwendigkeit verbunden ist, bildet daher die apriorische Grundlage der Naturwissenschaften.

2. Um das zunächst anschaulich vorgefundene physikalische Kontinuum zu Begriff zu bringen, ist es notwendig, die Punkte desselben durch Einführung eines Koordinatensystems auf den Zahlenkörper abzubilden. Ein solches Kontinuum läßt sich durch eine endliche Zahl von Beobachtungen nur vermessen, wenn eine bestimmte Funktion der relativen Koordinaten dx_i existiert, die die Größe des Abstandes zweier benachbarter Punkte bedeutet.

3. Das einzige Kontinuum, welches sich Punkt für Punkt restlos auf den Zahlenkörper abbilden läßt, ist das Euklidische. Da in ihm starre Punktsysteme ohne Beschränkung frei beweglich sind, ist es ohne weiteres vermeßbar.

Damit auch die übrigen Kontinua vermeßbar sind, muß gefordert werden, daß solche starren Punktsysteme zum mindesten dann frei beweglich sind, wenn sie nur von infinitesimaler Ausdehnung sind. Es läßt sich zeigen, daß diese Forderung nur erfüllt ist, wenn die in 2. erwähnte Abstandsfunktion eine quadratische Differentialform der relativen Koordinaten dx_i der Punkte ist, das heißt aber, daß das Kontinuum in seinen kleinsten Teilen ein Euklidisches ist. Diese Unzerstörbarkeit der Euklidischen Regelmäßigkeit im kleinen ist also die apriorische Voraussetzung für die Vermeßbarkeit der inhomogenen Mannigfaltigkeiten.

4. Die Existenz eines dreidimensionalen Raumes mit einer selbständigen Geometrie ist keine apriorische Voraussetzung für die Physik.

Wenn der Schauplatz der Welt ein vierdimensionales, nicht in Raum und Zeit zerlegbares Kontinuum ist, so ist es immer noch möglich, das Weltgeschehen in einem Funktionalzusammenhang zu ordnen, denn alle apriorischen Grundlagen der Physik kommen letzten Endes auf eine Grundvoraussetzung hinaus und das ist die der Möglichkeit, auf dem Wege der Beobachtung raum-zeitliche Koinzidenzen von Weltpunkten feststellen zu können, und auf eine Grundforderung und das ist die, aus einer Reihe von beobachteten Koinzidenzen alle übrigen voraussagen zu können. Hierin liegt erst das erkenntnistheoretische Minimum für die Möglichkeit einer Naturerkenntnis. Wenn man sich auf das Studium der geometrischen Verhältnisse des Kontinuums „Welt“ beschränkt, deren Kenntnis die Voraussetzung für die Bestimmbarkeit der physikalischen ist, so ergibt sich für die Vermeßbarkeit dieses Kontinuums als Konsequenz dieser Minimalforderung die Notwendigkeit der Existenz infinitesimaler kongruenter Systeme von Weltpunkten oder, weniger abstrakt gesprochen, die Möglichkeit, äquidistante Ereignispaare in allen Teilen des Raumes zu wiederholen. Eine Folgerung hieraus ist dann die pythagoreische Beschaffenheit des Weltlinienelementes.

Über die Quantelung des asymmetrischen Oszillators und das elastische Spektrum.

Von **P. Tartakowsky** in Kiew (Rußland).

(Eingegangen am 17. März 1923.)

Die Arbeiten von Born[1]), Born und Kármán[2]) haben der Theorie fester Körper einen sicheren Halt verschafft, indem sie elastische Schwingungen in Kristallgittern betrachteten. Trotzdem scheint mir auch noch jetzt der Standpunkt der Debyeschen Theorie[3]) nicht ganz seinen Wert verloren zu haben, schon der relativen Einfachheit der zugehörigen mathematischen Entwicklungen wegen, was manchesmal nicht bedeutungslos sein mag.

Wie bekannt, lassen sich die Eigenschaften reeller fester Körper nicht mittels der Annahme rein harmonischer Schwingungen beschreiben, was Debye veranlaßte, asymmetrische Schwingungen in die Theorie fester Körper einzuführen und die Frage der Quantelung solcher Schwingungen aufzuwerfen[4]). Letzteres hat er in seiner Abhandlung vermittelst eines Approximationsverfahrens durchgeführt; jedoch kann dieses Verfahren, wie wir es später nachzuweisen versuchen, nicht als ein unter allen Umständen geltendes betrachtet werden.

Der Zweck meines Artikels ist, die Quantelung des asymmetrischen Oszillators modernen Anschauungen gemäß durchzuführen.

Wir gehen, wie Debye, von der Bewegungsgleichung

$$m\ddot{x} + fx + gx^2 = 0 \tag{1}$$

aus, wo x die Elongation, m die schwingende Masse, f und g Konstanten bedeuten; die Differenziation nach der Zeit ist mit Punkten bezeichnet. Das quadratische Glied stellt die Störung der harmonischen Bewegung durch benachbarte Atome dar und ist als gering zu betrachten.

Für den Impuls haben wir:

$$p^2 = 2mW - fmx^2 - \frac{2}{3}gmx^3, \tag{2}$$

wo W die Energiekonstante ist.

---

1) Ann. d. Phys. **44**, 605, 1914.

2) Phys. ZS. **13**, 297, 1912; **14**, 15, 65, 1913.

3) Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912; Vorträge über die kinetische Theorie der Materie 1914.

4) l. c.

Diese Gleichung stellt zugleich die Kurve konstanter Energie in der Phasenebene dar. Sie ist eine Kurve dritter Ordnung, nämlich eine „parabola divergens[1]" und hat einen unendlichen Zweig. Nur in dem Falle gehört sie dem Typus „komplex" an und besitzt außer dem unendlichen Zweige ein Oval, wenn das Polynom auf der rechten Seite von (2) drei reelle Wurzeln hat. Nur in diesem Falle kann die Bewegung stabil sein, in dem Sinne, daß das Atom mit endlicher Energie nicht ins Unendliche reichen kann; mit anderen Worten, wird die Bewegung nur in diesem Falle periodisch und kann, wie bei Debye, durch eine harmonische Schwingung um eine verschobene Gleichgewichtslage ersetzt werden. Das Oval tritt an die Stelle der Ellipse

$$p^2 = 2mW - fmx^2,$$

die im Falle harmonischer Schwingungen die $(p\,x)$-Kurve darstellt.

Selbstverständlich kann nur in diesem eben bezeichneten Falle die Debyesche Methode ihre Geltung haben, was bei Debye nicht hervorgehoben wurde.

Die Bedingung, daß (2) drei reelle Wurzeln hat, lautet, wie eine einfache Rechnung zeigt,

$$W < \frac{1}{6}\frac{f^3}{g^2}. \tag{3}$$

Nur wenn die Energie nicht diesen Wert überschreitet, kann die Bewegung periodisch sein.

Die Periode erhalten wir, indem wir das zweite Integral der Bewegung schreiben,

$$T = \oint \frac{dx}{\sqrt{2\frac{W}{m} - \frac{f}{m}x^2 - \frac{2}{3}\frac{g}{m}x^3}}, \tag{4}$$

wo die Integration über das Gebiet der Veränderlichkeit von x (das Oval) zu erstrecken ist.

Der Wert von T ergibt sich, wenn wir das elliptische Integral (4) in die Legendresche Form umändern, zu welchem Zwecke wir statt W die Amplitude x_1 einführen nach der Formel

$$W = \frac{f}{2}x_1^2 + \frac{1}{3}g x_1^3. \tag{5}$$

Dann ergibt sich annäherungsweise

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{f}}\left[1 + \frac{5}{12}\left(\frac{g}{f}\right)^2 x_1^2\right], \tag{6}$$

---

[1]) Vgl. Cayley, Col. papers 6, 101.

ganz analog einer Formel, die F. Schulze in einer Untersuchung asymmetrischer Schwingungen berechnet hat[1]. Wenn wir noch das kubische Glied in (5) wegen seiner Geringfügigkeit im Vergleich mit dem quadratischen vernachlässigen, in (6) den Wert von x_1^2 durch W einführen und die Schwingungszahl $\nu = \frac{1}{T}$ schreiben, so erhalten wir

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{5}{6} \frac{g^2}{f^3} W\right), \tag{7}$$

ν_0 bezeichnet die Schwingungszahl der ungestörten Bewegung, nämlich

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}.$$

Die Formel (7) weicht nur durch den Faktor $\frac{5}{6}$ von der entsprechenden Debyeschen ab[2].

Die quantentheoretische Bedingung für „erlaubte" Bewegungszustände führen wir in der üblichen Form ein:

$$\vartheta = \oint p\, dx = nh. \tag{8}$$

Die Integration ist über das ganze obengenannte Oval zu erstrecken. Führen wir den Ausdruck von p aus (2) in (8) ein, so treten bei der Integration die Ausdrücke

$$\int \frac{dx}{\sqrt{P(x)}}, \quad \int \frac{x\, dx}{\sqrt{P(x)}}$$

auf, wo

$$P(x) = 2\frac{W}{m} - \frac{f}{m} x^2 - \frac{2}{3} \frac{g}{m} x^3$$

gesetzt ist. Der erste ist die Periode T selbst, den zweiten ersetzen wir durch $\bar{x} T$, wenn $\bar{x}$ der Durchschnittswert von x ist. Demnach erhalten wir

$$\vartheta = \left(\frac{6}{5} W + \frac{1}{5} \frac{f^2}{g} \bar{x}\right) T = nh. \tag{9}$$

Substituieren wir in (9) den Debyeschen Ausdruck für $\bar{x}$ $\left(= -\frac{g}{f^2} W\right)$, so folgt:

$$\vartheta = WT = nh,$$

also:

$$W = nh\nu, \tag{10}$$

wo aber ν als Funktion von W anzusehen ist.

---

[1] Ann. d. Phys. 9, 1111, 1902.
[2] Vgl. Debye, l. c., S. 26.

Dieses Resultat ergibt sich unmittelbar aus der Adiabatenhypothese; bekanntlich ist nach letzterer:

$$\frac{2\,\bar{\varepsilon}_{kin}}{\nu} = n\,h.$$

Wenn man annäherungsweise $2\,\bar{\varepsilon}_{kin} = W$ setzt, so bekommt man (10). Unsere Rechnung ist also wohl für die Schätzung des Annäherungsgrades der Formel (10) vorzuziehen.

Aus (10) und (7) finden wir W als Funktion von n:

$$W = \frac{n\,h\,\nu_0}{1 + \frac{5}{6}\frac{g^2}{f^3}\,n\,h\,\nu_0}. \tag{11}$$

Aus (11) und (3) erhalten wir eine Einschränkung für die Quantenzahl n. Es wird nämlich:

$$n < \frac{6}{31}\frac{f^3}{g^2}\cdot\frac{1}{h\,\nu_0}, \tag{12}$$

also n kann den Wert n_1 nicht überschreiten, wenn n_1 die größte ganze Zahl auf der rechten Seite von (12) ist.

Diese Einschränkung für die Quantenzahl ist eine unmittelbare Folgerung der Bedingung (3) für die Periodizität der Bewegung. Sie muß jedesmal eintreten, wenn die Bewegung ihren einfachen harmonischen Charakter einbüßt, also wenn die Bewegungsgleichung lautet:

$$m\,\ddot{x} + \varphi(x) = 0,$$

n_1 kann selbstverständlich einen anderen Wert haben. Dieser Umstand ist, soviel mir bekannt ist, in quantentheoretischen Untersuchungen unharmonischer Oszillationen nicht hervorgehoben worden.

Wollen wir die mittlere Energie des Oszillators berechnen (in einer Gesamtheit gleichartiger Oszillatoren, die sich im statistischen Gleichgewicht befinden), so haben wir in erster Annäherung einfach den Planckschen Wert:

$$\frac{h\,\nu_0}{e^{\frac{h\,\nu_0}{k\,\theta}} - 1},$$

indem wir statt (10) $W = n\,h\,\nu_0$ annehmen. Um die zweite Annäherung zu gewinnen, bilden wir die Differenz $\varepsilon_n = W_{n+1} - W_n$; wegen der Kleinheit des Korrektionsgliedes im Nenner von (11) schreiben wir:

$$\varepsilon_n \cong \frac{h\,\nu_0}{1 + \frac{5}{6}\frac{g^2}{f^3}\,n\,h\,\nu}. \tag{13}$$

Setzen wir $W = n\bar{\varepsilon}_n$, wo $\bar{\varepsilon}_n$ der mittlere Wert von ε_n ist, also:

$$\bar{\varepsilon}_n = \frac{h\nu_0}{n_1}\sum_{n=1}^{n=n_1}\frac{1}{1+\frac{5}{6}\frac{g^2}{f^3}nh\nu_0},$$

so erhalten wir für die mittlere Energie den Ausdruck:

$$\overline{W} = \frac{\bar{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon}{k\Theta}}-1}. \tag{14}$$

Die mittlere Energie hängt von der Größe von n_1 ab, sonach von der Größe der Asymmetrie.

Wenden wir uns zur Formel (7), so sehen wir, daß die Schwingungszahl, wegen der Abhängigkeit der Energie von der Quantenzahl auch eine Funktion von n ist. Setzen wir in erster Annäherung $W = nh\nu_0$ in (7) ein, so erhalten wir:

$$\nu = \nu_0\left(1-\frac{5}{6}\frac{g^2}{f^3}h\nu_0 . n\right). \tag{15}$$

Oszillatoren von demselben Typus (die eine bestimmte ungestörte Schwingungszahl ν_0 haben) können Zuständen gehören, die durch verschiedene Quantenzahlen charakterisiert sind, sie haben also nach (15) verschiedene Schwingungszahlen; infolgedessen erhalten wir eine Reihe diskreter Schwingungszahlen, die demselben ν_0 gehören. Jede Linie des elastischen Spektrums wird in mehrere Komponenten zerlegt, deren Zahl jedenfalls nicht größer als n_1 sein kann. Der Abstand einer Linie der Gruppe von der ungestörten Linie ν_0 ist:

$$\Delta\nu = -\frac{5}{6}\frac{g^2}{f^3}h\nu_0^2 . n = -\frac{5}{6}\cdot\frac{g^2 h}{64\pi^6 m^3 \nu_0^4}n, \tag{16}$$

also umgekehrt proportional der vierten Potenz von ν_0. Jede der $3N$ Linien des elastischen Spektrums wird eine Feinstruktur haben, oder richtiger, sie wird verbreitert erscheinen. Die maximale Größe der Verbreiterung erhalten wir, indem wir in (16) den Wert n_1 einführen. Die in der Theorie fester Körper auftretende mittlere Schwingungszahl muß mit dem Schwerpunkt der Gruppe zusammenfallen. Von diesem Standpunkt aus müssen wir, um diese Schwingungszahl zu gewinnen, in (15) einen mittleren Wert von n einsetzen; somit drängt sich die Frage nach der relativen Häufigkeit verschiedener Werte von n auf. In jedem konkreten Fall können wir die Wahrscheinlichkeit der n-Werte z. B. nach dem Verlaufe der Kurve der spezifischen Wärme abschätzen, indem wir den mittleren Wert der Energie $\overline{W}$ mit den Einzelwerten derselben W_n vergleichen. Oder wir setzen in (7) einfach den mittleren Wert der Energie ein. Für hohe Temperaturen

wird die Verschiebung der Linie gegen die ungestörte Lage proportional der absoluten Temperatur sein.

Wenn wir aber eine genauere Rechnung durchführen wollen, müssen wir jeder Quantenzahl n ihren eigenen Wert der Frequenz und der Energie nach Formeln (15) und (11) zuschreiben. Das dürfte für die Betrachtung der elementaren Prozesse im festen Körper von Wichtigkeit sein. Zu diesem Zweck müßte man das Gesetz des Energieüberganges von Oszillator zu Oszillator formulieren.

Einige Anwendungen der obenstehenden Gesichtspunkte zur Theorie fester Körper werden vom Verfasser später mitgeteilt werden.

Zusammenfassung. 1. Es wird der asymmetrische Oszillator quantentheoretisch untersucht. Seine Energie und Schwingungszahl werden als Funktionen der Quantenzahl angegeben.

2. Aus der Periodizitätsbedingung der Bewegung ergibt sich eine obere Grenze für die Quantenzahl.

3. Jede Linie des elastischen Spektrums wird dieser Auffassung nach verbreitert erscheinen (eine Feinstruktur haben). Der Schwerpunkt einer solchen Gruppe wird von der entsprechenden ungestörten (rein harmonischen) Linie verschoben.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind zum Teil dem zweiten Kongreß der Russischen Physiker-Assoziation zu Kiew (September 1921) unterbreitet worden.

Kiew, Physik. Laboratorium d. Universität.

Polare und axiale Vektoren in der Physik.

Von **L. Prandtl** in Göttingen.

Bemerkungen zu dem gleichnamigen Aufsatz von F. Emde[1]).

(Eingegangen am 10. April 1923.)

1. Bei der Unterscheidung der vier Vektorarten, die Herr Emde sehr anschaulich als Pfeil, Doppelschicht, Drehstrecke und Drehscheibe bezeichnet, vermisse ich die scharfe Betonung des Kleinschen Prinzips, daß irgendwelche geometrischen Begriffe nur dann einen bestimmten Sinn erhalten, wenn die zugehörige Transformationsgruppe fixiert wird. Die Unterscheidung zwischen streckenartigen und flächenartigen Vektoren hat einen tieferen Sinn nur dann, wenn affine Transformationen des Raumes, in den die Gebilde eingebettet sind, in Betracht gezogen werden, und in diesem Fall ist die Unterscheidung auch durchaus notwendig, da die Transformationseigenschaften der beiden Vektorarten bei der affinen Gruppe durchaus verschieden sind. In der Physik[2]) werden solche affinen Transformationen des Raumes bisher nirgends in Betracht gezogen, daher erweist es sich als unnötig, in den Rechenregeln der Vektoranalysis zwischen strecken- und flächenartigen Vektoren zu unterscheiden, ja sogar die Möglichkeit der Unterscheidung fällt bei allen nicht rein geometrischen Vektoren von vornherein fort. (Bei geometrischen Anwendungen wird man dabei gern auch dort, wo affine Transformationen nicht in Frage kommen, aus Gründen der Anschaulichkeit von der Unterscheidung zwischen Strecken und Flächen Gebrauch machen.)

2. Die Unterscheidung zwischen den polaren Vektoren (Pfeil und Doppelschicht) und den axialen Vektoren (Drehstrecke und Drehscheibe) hat dagegen einen sehr guten physikalischen Sinn, da die zugehörige Gruppe, die der Spiegelungen bzw. die der Drehungen, ergänzt durch die Inversion (siehe unten) einen guten physikalischen Sinn hat. Die Frage, die hier zu stellen ist, ist die: Was wird, wenn ich von dem physikalischen Vorgange zu seinem genauen Spiegelbilde übergehe? Die Spiegelung an der YZ-Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems z. B. gibt die neuen Koordinaten $x' = -x$; $y' = y$; $z' = z$. Für grundsätzliche Überlegungen erweist sich als noch einfacher als die Spiegelung die „Inversion", d. h. die Transformation

$$x' = -x;\; y' = -y;\; z' = -z.$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **12**, 258, 1922.

[2]) Abgesehen von der Relativitätstheorie, wo es sich um eine vierdimensionale Mannigfaltigkeit und daher auch um ganz andere Rechenregeln handelt.



Sie wird offenbar erhalten, wenn man zu jedem Punkt P auf der rückwärtigen Verlängerung der Geraden OP (O = Koordinatenursprung) einen Punkt P' so bestimmt, daß $\overline{OP'} = \overline{OP}$ wird. Die Inversion wird auch als Ergebnis einer Spiegelung und einer Drehung um 180° um die Normale des Spiegels oder aber auch als das dreier hintereinander ausgeführter Spiegelungen um drei zueinander senkrechte Ebenen erhalten.

Bei der Inversion wird ein Pfeil in einen entgegengesetzt gerichteten Pfeil übergeführt, ebenso auch eine Doppelschicht in die entgegengesetzte Doppelschicht. Drehstrecke und Drehscheibe dagegen bleiben ungeändert; die ersteren, die polaren Vektoren, ändern also ihr Vorzeichen, die zweiten, die axialen, behalten es. Bei den Skalaren hat man, worauf Herr Emde auch hinwies, ebenfalls zwei Sorten zu unterscheiden; die einen, die er die geraden nennt, behalten bei der Inversion ihr Vorzeichen, die anderen wechseln es. Das skalare Produkt aus zwei polaren oder zwei axialen Vektoren ist z. B. ein gerader Skalar, das aus einem polaren und einem axialen Vektor ist dagegen ein ungerader Skalar. Ich habe früher einmal[1]) solche Größen, die bei der Inversion das Vorzeichen wechseln, „inversibel", die anderen, die es behalten, „remanent" genannt. Es gilt die allgemeine Regel: Inversibel ist eine Größe, wenn sie eine ungerade Anzahl von inversiblen Faktoren enthält; alle anderen Größen sind remanent. So ist also das Produkt von drei polaren Vektoren immer inversibel. Ist es ein Skalar, dann ist es ein solcher zweiter Art, ist es ein Vektor, dann ist es ein polarer Vektor usw.

3. Herr Emde glaubt aus formalen Gründen, hauptsächlich deshalb, weil die Geometrie sowohl ein remanentes wie ein inversibles Volumen liefert, die Entscheidung, ob irgend ein physikalischer Vektor polar oder axial ist, ablehnen zu müssen. Ich bin in diesem Punkte anderer Meinung. Das Verhalten irgend eines Experiments bei Wiederholung in genau spiegelbildlicher Anordnung ist, sobald es eindeutig ist, entscheidend dafür. Aus den Induktionsgesetzen wird entnommen, daß die elektrischen Vektoren und die magnetischen Vektoren von entgegengesetzter Symmetrie sind. Die Frage, welche Vektoren die polaren, welche die axialen sind, ist nun sofort entscheidbar, wenn man Erscheinungen findet, die beim Vorzeichenwechsel Änderungen qualitativer Art erfahren. Es gibt nun keine Erscheinung, die an einem magnetischen Südpol in anderer Form aufträte, als an einem

[1]) Über die physikalische Richtung in der Vektoranalysis, Jahresber. d. Deutsch. Mathem. Vereinigung 1904, S. 436. Vgl. dort Anhang I, S. 446.



Nordpol; Südpol und Nordpol verhalten sich immer nur wie Spiegelbilder voneinander. Anders beim elektrischen Feld, wie der Stromdurchgang durch Gase und Elektrolyte zeigt. In einer Gasentladungsröhre oder Elektrolytzelle mit symmetrischer Elektrodenanordnung ergibt sich ein typisch unsymmetrischer Vorgang, der sich beim Umpolen in sein genaues Spiegelbild verwandelt. Es widersprechen also die magnetischen Erscheinungen nirgends dem axialen Charakter der magnetischen Vektoren, gewisse elektrische Erscheinungen zwingen dagegen dazu, die elektrischen Vektoren als polar zu erklären, womit nach den Induktionsgesetzen auch die axiale Natur der magnetischen Vektoren feststeht.

Um die Emdeschen Widersprüche zu vermeiden, muß das physikalische, Materie oder auch nur Energie enthaltende Volumen immer als ein gerader Skalar betrachtet werden. Meines Erachtens ist auch etwas anderes schon deshalb nicht zulässig, weil ein solches physikalisches Volumen eine wesentlich positive Größe ist und daher durch Übergang zum Spiegelbild nicht negativ werden kann. Wo die Formeln scheinbar einen ungeraden Skalar liefern, muß demnach ein ungerader Skalar vom Betrage 1 als Faktor zugefügt werden (vgl. auch weiter unten unter Nr. 4).

Die Masse ist als wesentlich positive Größe auch ein gerader Skalar; ein Massentransport daher ein polarer Vektor (wird bei Inversion ein Massentransport in entgegengesetzter Richtung). Für jeden, der sich zu der Anschauung bekennt, daß der elektrische Strom durch Elektronentransport entsteht, ist dessen polare Natur daher auch aus diesem Grunde ohne weiteres erwiesen. In der Mechanik ist die Bewegungsgröße ein Maß für den Massentransport und als solches ein polarer Vektor. Ihre zeitliche Ableitung, die Kraft, ist daher ebenfalls ein polarer Vektor.

Auf Grund dieser Ausführungen erscheint es nicht zweifelhaft, daß jeder physikalische Skalar oder Vektor durch ähnliche einfache Überlegungen eindeutig seinen Platz entweder bei den remanenten oder bei den inversiblen Größen erhalten kann. Die Durchführung im einzelnen mag hier unterbleiben.

4. Auf eine Bemerkung in Nr. 21 der Emdeschen Ausführungen sei hier zum Schluß noch kurz eingegangen. Emde betrachtet das Vektorfeld

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{j} \sin x + \mathfrak{k} \cos x$$

und findet durch Ausrechnung $\operatorname{rot} \mathfrak{B} = \mathfrak{B}$ und folgert daraus, daß hier also $\mathfrak{B}$ axial und polar zugleich oder keines von beiden ist. So etwas darf in einem physikalischen Ansatz natürlich nie vorkommen.

Für mein Empfinden ist auch schon der obige Ansatz unphysikalisch. Die Größe x ist dem Text zu der Emdeschen Formel gemäß eine Raumabmessung längs der x-Achse, kann also nur in Längeneinheiten gemessen werden. Der Sinus oder Kosinus einer Länge hat aber keinen bestimmten Sinn, es sei denn, daß die Einheit erst festgelegt wäre (was man aber besser in solchen Formeln nicht annimmt). Eine physikalisch brauchbare Form der Formel ist z. B.

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{j} \sin \frac{x}{a} + \mathfrak{k} \cos \frac{x}{a},$$

wobei a eine gegebene Länge ist ($2\pi a$ ist die Ganghöhe des durch die Formel dargestellten schraubenartigen Gebildes). Jetzt ergibt die Ausrechnung der Rotation die in den Dimensionen vernünftige Formel

$$\text{rot}\, \mathfrak{B} = \mathfrak{B}/a.$$

Prüft man die beiden letzten Formeln an Hand einer Spiegelung oder Inversion, wobei die Rechtsschraube in die Linksschraube übergeführt wird, so zeigt sich allerdings der Emdesche Widerspruch auch hier wieder, indem in der ersten Formel a als gerader, in der zweiten als ungerader Skalar erscheint. Dies kommt aber daher, daß bei der Ausrechnung das Vektorprodukt aus $\mathfrak{i}$ und $\mathfrak{j}$ durch $\mathfrak{k}$, also, $\mathfrak{B}$ als polar angenommen, ein axialer Einheitsvektor durch einen polaren ersetzt ist. Man ersieht hieraus, daß hier noch eine formale Lücke in dem Rechnen mit Inversionen vorhanden ist, die sich durch ein besonderes Zeichen für den ungeraden Skalar vom Betrage Eins beheben ließe. Will man diese „inversible Eins" etwa mit 1^* bezeichnen, so würde durch Multiplikation mit diesem Faktor jede remanente Größe zur inversiblen und umgekehrt. Das Vektorprodukt aus $\mathfrak{i}$ und $\mathfrak{j}$ ist daher, $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}$ polar angenommen, nicht $= \mathfrak{k}$, sondern $= 1^* . \mathfrak{k}$. Die obige Formel lautet also richtig

$$\text{rot}\, \mathfrak{B} = 1^* . \mathfrak{B}/a,$$

und a ist ein jetzt in beiden Formeln gerader Skalar [1]).

Im übrigen dürfte das Rechnen mit Inversionen über die grundsätzlichen Feststellungen betreffend die Zuteilung der physikalischen Größen zu den erwähnten zwei Klassen hinaus nicht allzuviel Bedeutung gewinnen. Ich stimme daher darin mit Herrn Emde überein, daß die formale Vektoranalysis des Physikers mit einer einzigen Art von Vektoren auskommt.

---

[1]) Würde $\mathfrak{B}$ als axial angenommen, dann wäre das Vektorprodukt aus dem polaren $\mathfrak{i}$, das aus dem Operator rot stammt, mit dem axialen $\mathfrak{j}$ aus der Formel zu bilden. Auch hier wäre, damit auch $\mathfrak{k}$ axial wird, der Faktor 1^* zuzufügen. Die Formel für rot $\mathfrak{B}$ bleibt also auch hier richtig.

Zusammenfassung.

1. Für die Definition geometrischer Größen ist die Transformationsgruppe entscheidend. Der Unterschied zwischen streckenartigen und flächenartigen Vektoren ist in der nicht relativistischen Physik ohne Bedeutung, da die affine Gruppe hier nicht zur Anwendung kommt.

2. Der Unterschied zwischen polar und axial knüpft an das Verhalten bei Spiegelsymmetrie an und ist physikalisch wichtig. Mit der Spiegelung verwandt ist die Inversion (deren Eigenschaften erläutert werden).

3. Entgegen der Emdeschen Ansicht wird eindeutige Zuordnung der physikalischen Größen zu den zwei Klassen gefordert. Dazu müssen Masse und Volumen als „gerade Skalare" genommen werden. Die elektrischen Vektoren sind polar, die magnetischen axial; die mechanische Kraft ist polar.

4. In Anknüpfung an ein Emdesches Beispiel wird gezeigt, daß beim Rechnen mit Inversionen ein Zeichen für den „ungeraden Skalar vom Betrage 1" alles in Ordnung bringt.

Über den Neutralisierungsvorgang von Wasserstoffkernen in den Kanalstrahlen und die Reichweite der α-Strahlen.

Von **E. Rüchardt** in München.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1923.)

Die Messung der mittleren freien Umladungsweglänge der Wasserstoffkanalstrahlen in H_2, N_2 und O_2 hat für die positive freie Weglänge L_1 zu besonders einfachen Ergebnissen geführt [1]. L_1 ist diejenige mittlere freie Weglänge in Zentimetern, die ein Wasserstoffkern in einem der erwähnten Gase zurücklegt, ehe er durch Aufnahme eines Elektrons ein neutrales Wasserstoffatom bildet. Es ergab sich, daß L_1 von der Art des Gases nahezu unabhängig ist, dagegen stark mit zunehmender Geschwindigkeit der Strahlen zunimmt. Es sieht also so aus, als sei die Aufnahme eines Elektrons durch den Kern seitens eines vorher ionisierten Gasmoleküls lediglich eine Funktion der Geschwindigkeit der H-Strahlen. Die Unabhängigkeit von der Natur des Gases scheint verständlich, wenn man bedenkt, daß die Ionisierungsarbeit, die der Kern zu leisten hat, jedenfalls nur einen kleinen Bruchteil von der kinetischen Energie des Kerns beträgt, da die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen 20000 bis 30000 Volt ist. Die Frage, ob Rekombinationen stattfinden oder nicht, ist also lediglich von den Bedingungen abhängig, die dafür maßgebend sind, ob das von dem Gasmolekül abgespaltene Elektron sich dem Kern anlagert oder nicht. Diese Bedingungen aufzufinden, ist der Zweck dieser Untersuchung.

Denken wir uns zunächst den Vorgang auf ein mit dem Kern verbundenes Koordinatensystem bezogen, so folgt aus dem einfachen Zweikörperproblem, daß ein im Abstand r vom Kern vorüberfliegendes Elektron nur eine Hyperbelbahn um den Kern beschreiben kann. Eine Anlagerung wäre also nur möglich durch einen Quantensprung von einer hyperbolischen in eine stationäre elliptische Bahn. Wir wollen aber solche Übergänge im folgenden ausschließen oder wenigstens als wenig wahrscheinlich ansehen.

Der Anlagerungsvorgang ist sicherlich nicht so einfach zu charakterisieren, wie es soeben geschehen ist. Zwischen dem Anlagerungsvorgang, der noch innerhalb des Moleküls erfolgen kann, und

[1] E. Rüchardt, Habilitationsschrift München. — Anm. bei der Korr.: Im Druck in den Annalen der Physik.



dem vorherigen Eindringen des H-Kerns in das Gasmolekül liegt der im einzelnen unbekannte Ionisierungsvorgang, von dem wir nur die Energiebilanz kennen. Wir können deshalb annehmen, daß die Coulombsche Kraft zwischen Kern und Elektron in einer die Bahn des Elektrons bestimmenden Weise erst zu wirken beginnt, nachdem der Ionisierungsprozeß erfolgt ist. In diesem Augenblick möge sich der Kern, der sich mit einer Geschwindigkeit v, die gleich ist der Kanalstrahlgeschwindigkeit, relativ zum Elektron bewegen soll, im Abstande r vom Elektron befinden, das bereits wesentlich den anziehenden Kräften des Molekülrestes entzogen sein soll. Dann wird nach rein mechanischen Gesetzen die Bahn des Elektrons um den Kern gerade so bestimmt, wie die Bahn eines Satelliten um den Zentralkörper in der Astronomie. Je nachdem

$$\frac{m v^2}{2} \lesseqgtr \frac{e E}{r}, \tag{1}$$

resultiert eine Ellipse, Parabel oder Hyperbel. Denn wenn ε die numerische Exzentrizität der Bahn bedeutet, so ist $1 - \varepsilon^2$ proportional mit $\frac{2eE}{mr} - v^2$ und es gilt $\varepsilon^2 \lesseqgtr 1$, je nachdem $\frac{2eE}{mr} \gtreqless v^2$, was mit (1) identisch ist.

Wir machen nun die Annahme, daß der Übergang des Elektrons in eine stationäre Bahn oder also eine Anlagerung des Elektrons nur möglich ist oder wenigstens eine überwiegende Wahrscheinlichkeit besitzt, wenn in der obigen Gleichung (1) die Bedingung für eine elliptische Bahn erfüllt ist; dann lautet die gesuchte Rekombinationsbedingung:

$$\frac{m v^2}{2} \leqq \frac{e E}{r}. \tag{2}$$

Das Gleichheitszeichen ergibt den Grenzfall. Der Vergleich mit der Erfahrung möge die Berechtigung der obigen Annahme dartun.

Der H-Kern soll jedes durchquerte Molekül ionisieren und dabei ein Elektron abtrennen. Wir denken uns um den Kern einen Kreis mit dem kritischen Radius r_0, der durch $\frac{m v^2}{2} = \frac{e E}{r_0}$ bestimmt ist, geschlagen. Die Zahl der Rekombinationsstöße ist dann einfach gegeben durch:

$$Z = N r_0^2 \pi = \frac{4 N \pi e^2 E^2}{m^2 v^4}, \tag{3}$$

die mittlere freie Weglänge L_1 durch

$$L_1 = \frac{m^2 v^4}{4 N \pi e^2 E^2},$$

wo N die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter und für Wasserstoffkerne $e = E$ die Ladung des Elektrons, m die Masse des Elektrons und v die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen ist. Es ist auch möglich, daß bei der Ionisierung des Gasmoleküls zwei Elektronen und zwei positive Atomionen gebildet werden. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Elektron an den Kern anlagert, doppelt so groß und es folgt:

$$\frac{1}{L_1} = \frac{8 N \pi e^2 E^2}{m^2 v^4}. \qquad (4)$$

Wird beim Druck p beobachtet, so ist $N = \frac{N_0 p}{760}$, wo N_0 die Loschmidtsche Zahl pro Kubikzentimeter für Atmosphärendruck und 300^0 abs. $4{,}25 \cdot 10^{19}$ ist.

In Fig. 1 stellt die obere Kurve die berechneten Umladungszahlen $1/L_1$ für $p = 0{,}014$ als Funktion von v nach Gleichung (4),

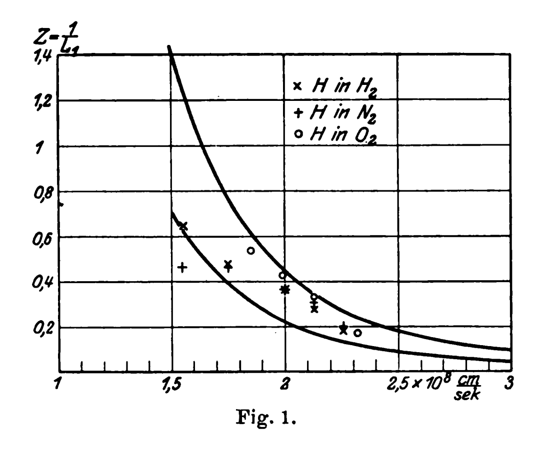


Fig. 1.

die untere die nach Gleichung (3) dar. Die Punkte und Kreuze sind den Beobachtungen entnommen.

Die Übereinstimmung ist ziemlich gut. Bei kleinen Geschwindigkeiten scheint wesentlich die untere Kurve zu gelten, die der Abtrennung nur eines Elektrons entspricht. Die Zahl der Umladungen müßte nach dem Obigen mit v^4 abnehmen. Ein Übergang in eine reine Kernstrahlung bei großen v, wie wir sie bei den α-Strahlen vor dem Ende der Reichweite kennen, wird durch die gegebene Vorstellung noch nicht geliefert. Vielmehr scheint es, als müsse hierzu noch eine weitere Bedingung hinzukommen.

Wir kommen deshalb mit der Erfahrung in Widerspruch, wenn wir die gleichen Betrachtungen auf die Reichweite der α-Strahlen

anwenden. Berechnet man nämlich die mittlere Umladungsweglänge L_1 für α-Strahlen ($E = 2\,e$) in Luft vom Atmosphärendruck nach Gleichung (3), so findet man für Ra C ($v = 2{,}06 \,.\, 10^9$ cm/sec) L_1 zu etwa 2 mm. Dann sollte das α-Teilchen bereits ein Elektron aufnehmen können, während doch die Beobachtung [1]) ergibt, daß der Kern bis zum Schluß der Reichweite (etwa 7 cm) seine Ladung unverändert beibehält, wo sie dann fast plötzlich zugleich mit allen übrigen für die α-Strahlen charakteristischen Eigenschaften verschwindet. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß das α-Teilchen auf seinem Wege, sei es durch den Energieverbrauch bei der Ionenbildung allein, sei es auch durch andere Einflüsse, dauernd an Geschwindigkeit einbüßt.

Berechnet man aber nun den kritischen Radius r_0 für

$$v = 2{,}06 \,.\, 10^9 \quad \text{und} \quad E = 2\,e,$$

so ergibt sich $2{,}4 \,.\, 10^{-10}$ cm, also ein sehr kleiner Wert. Beachtet man, daß die innerste Quantenbahn des einfach positiven Heliumions gleich ist $r_1 = 0{,}266 \,.\, 10^{-8}$ cm, so sieht man, daß das Elektron, wenn es sich bei der Anlagerung in einem kleineren Abstand als r_1 vom He-Kern befindet, keine kernnähere Quantenbahn mehr vorfindet. Wir machen die Annahme, daß dann eine Anlagerung überhaupt nicht möglich ist. Wir erhalten dann außer der ersten Anlagerungsbedingung

$$\frac{m v^2}{2} < \frac{e E}{r_0}$$

noch eine zweite

$$r_0 > r_1. \tag{5}$$

Nehmen wir zur Nachprüfung die Grenzfälle:

$$\frac{m v^2}{2} = \frac{e E}{r}, \qquad r = r_1,$$

so ergibt sich als zugehörige kritische Geschwindigkeit v_0 für das α-Teilchen

$$v_0 = 6{,}15 \,.\, 10^8 \text{ cm/sec}.$$

Nur wenn die Geschwindigkeit kleiner ist als dieser Wert, kann Anlagerung eines Elektrons stattfinden. Eine sehr wertvolle kritische Untersuchung, unter sehr gründlicher Verwertung des zahlreichen experimentellen Materials über die Geschwindigkeitsabnahme der α-Strahlen in der Materie, rührt von Flamm und Schumann [2]) her. Das experimentelle Material, das der Arbeit von Flamm und Schumann zugrunde liegt, ist hauptsächlich der Untersuchung von

---

[1]) Aschkinass, Ann. d. Phys. **27**, 377, 1908; Greinacher, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 179, 1909.

[2]) L. Flamm u. R. Schumann, Ann. d. Phys. **50**, 655, 1916.

Marsden und Taylor[1]) entnommen. Flamm und Schumann kommen dabei durch eine Extrapolation nach Geschwindigkeiten, die noch kleiner sind als die beobachteten, zu dem Ergebnis, daß für alle Substanzen eine bestimmte, nahezu gleiche Endgeschwindigkeit existiert, und zwar 0,336 ± 0,004 der Anfangsgeschwindigkeit der α-Strahlen des RaC. Unsere theoretische kritische Geschwindigkeit ist etwas kleiner, nämlich 0,3. Da die Extrapolation aber immerhin etwas zweifelhaft ist, scheint die Übereinstimmung befriedigend. Jedoch ist zu bedenken, daß die kritische Geschwindigkeit eigentlich den Beginn der Neutralisierungsmöglichkeit charakterisiert. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes α-Teilchen tatsächlich ein Elektron aufnimmt, ist, solange r_0 nur wenig größer als r_1, zunächst klein und wächst dann schnell mit abnehmender Geschwindigkeit. Es sollte also die kritische Geschwindigkeit dem Beginn der plötzlichen Abnahme der Zahl der Szintillationen entsprechen und langsamere α-Teilchen in geringer Zahl sollten auch in größerem Abstande des Schirmes von der Strahlungsquelle noch beobachtbar sein.

Nach Marsden und Taylor scheint aber keine kleinere Geschwindigkeit als 0,415 beobachtbar zu sein und diese scheint dem Beginn der Neutralisationsmöglichkeit zu entsprechen, weil hier der rasche Abfall in der Zahl der Szintillationen beginnt. Geiger[2]) dagegen beobachtete am Schluß der Reichweite noch α-Teilchen mit einer Geschwindigkeit von 0,27. Marsden und Taylor konnten diese langsamen Teilchen nicht finden und betonen, daß jedenfalls der Geschwindigkeit 0,415 eine kritische Bedeutung zukommt.

Die Beobachtungen führen demnach zu keinem ganz eindeutigen Ergebnis. Es hat aber doch den Anschein, als sei möglicherweise unsere kritische Geschwindigkeit zu klein. Vielleicht ist also die Annahme, daß r_1 mit dem Radius der innersten Quantenbahn zu identifizieren sei, zu roh. Ein kleinerer Wert für r_1 würde dem experimentellen Tatbestand besser entsprechen. Die Experimente sind offenbar sehr schwierig und das experimentelle Material reicht zur Entscheidung der genauen quantitativen Übereinstimmung noch nicht aus. Im großen und ganzen wird aber der Ablauf des Vorganges qualitativ und quantitativ richtig wiedergegeben.

Ist ein α-Teilchen einmal umgeladen, so müssen sich in dem dichten Gase auf einer ganz kurzen Strecke alle diejenigen Umladungserscheinungen bis zu einer sehr bald erfolgenden völligen Absorption abspielen, die uns von den Kanalstrahlen her geläufig sind.

---

[1]) Marsden u. Taylor, Proc. Roy. Soc. (A) 88, 442, 1913.
[2]) Geiger, Proc. Roy. Soc. (A) 83, 505, 1910.

Die Anwendung der nunmehr gewonnenen Erkenntnis auf die Neutralisation der H-Kerne im Kanalstrahl führt zu einer kleinen Änderung der Ausdrücke für die Zahl der Umladungen, indem an Stelle von $N r_0^2 \pi$ bzw. $2 N r_0^2 \pi$ nunmehr

$$Z = N\pi (r_0^2 - r_1^2) \tag{6}$$

oder

$$Z = 2 N\pi (r_0^2 - r_1^2) \tag{7}$$

zu treten hat, wo $r_1 = 0{,}532 \cdot 10^{-8}$ der Radius der innersten Quantenbahn im Wasserstoffatom ist. Der Umladungsquerschnitt ist jetzt kein Kreis mehr, sondern ein Ring mit dem konstanten inneren Radius r_1 und dem mit v veränderlichen äußeren Radius r_0.

In Fig. 2 sind diese beiden Funktionen (6) und (7) eingetragen. Die beobachteten Punkte liegen herunter bis zu der Geschwindigkeit

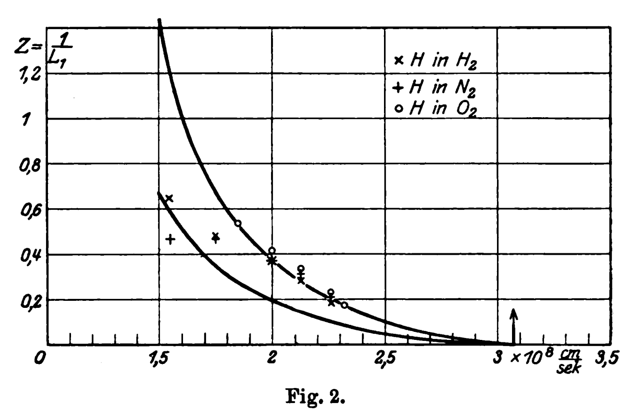


Fig. 2.

von etwa $1{,}85 \cdot 10^8$ mit aller nur wünschenswerten Genauigkeit nunmehr auf der oberen theoretischen Kurve. Die vorher noch vorhandenen Abweichungen, die größer waren, als den in diesem Gebiete sehr genauen Beobachtungen entspricht, sind völlig verschwunden. Bei den kleineren Geschwindigkeiten sind die Beobachtungen noch mit größeren Fehlern behaftet. Die Punkte liegen aber ganz entschieden nahe der unteren Kurve. Man kann, wenn man die gegebene Theorie akzeptiert, mit Sicherheit schließen, daß beim Übergang von größeren zu kleineren Geschwindigkeiten die Zahl der von einem Molekül losgetrennten Elektronen von 2 auf 1 sinkt. Da diese Beobachtungen alle in zweiatomigen Gasen gemacht sind, wäre eine Nachprüfung der Resultate in einem Edelgase, z. B. He, besonders interessant. Es ist sehr möglich, daß hier alle Punkte auf die untere Kurve fallen, weil keine Dissoziation stattfinden kann. Eine Nachprüfung ist baldigst geplant. Der Pfeil rechts deutet die Ge-

schwindigkeit $3{,}075 \cdot 10^8$ cm/sec an, oberhalb derer keine Neutralisierung von H-Kernen mehr stattfinden sollte, weil für diese kritische Geschwindigkeit für H-Kerne $r_0 = r_1$ wird. Die experimentelle Nachprüfung ist schwierig, weil es nicht leicht möglich ist, genügend konstante H-Strahlen so großer Geschwindigkeit in Entladungsröhren zu erzeugen.

In meiner anfangs zitierten Arbeit habe ich aus den beobachteten Werten von L_1 für eine große und eine kleine Geschwindigkeit die Wirkungsradien aus $\frac{1}{L_1} = N\pi\sigma_1^2$ berechnet und angegeben. Nach unseren Überlegungen ist für große v:

$$N\pi\sigma_1^2 = 2\,N\pi(r_0^2 - r_1^2)$$
$$\sigma_1 = \sqrt{2}\,\sqrt{r_0^2 - r_1^2},$$

für kleine v:

$$N\pi\sigma_1^2 = N\pi\,(r_0^2 - r_1^2)$$
$$\sigma_1 = \sqrt{r_0^2 - r_1^2}.$$

Die folgende Tabelle gibt die Zahlen für zwei Geschwindigkeiten als Ergänzung zu den Kurven.

$v = 2{,}26 \cdot 10^8$ cm/sec	σ_1 beobachtet	$\sigma_1 = \sqrt{2}\,\sqrt{r_0^2 - r_1^2}$ ber.
H in H_2	$1{,}13 \cdot 10^{-8}$	—
H in N_2	$1{,}22 \cdot 10^{-8}$	—
H in O_2	$1{,}28 \cdot 10^{-8}$	—
Mittel	$1{,}21 \cdot 10^{-8}$	$1{,}18 \cdot 10^{-8}$

$v = 1{,}6 \cdot 10^8$ cm/sec	σ_1 beobachtet	$\sigma_1 = \sqrt{r_0^2 - r_1^2}$ ber.
H in H_2	$2{,}04 \cdot 10^{-8}$	—
H in N_2	$1{,}84 \cdot 10^{-8}$	—
H in O_2	$2{,}14 \cdot 10^{-8}$	—
Mittel	$2{,}01 \cdot 10^{-8}$	$1{,}92 \cdot 10^{-8}$

Zum Schluß möchte ich auf den Zusammenhang zwischen der Ionisation durch α-Strahlen und Kanalstrahlen hinweisen, der kürzlich auf Grund von Messungen der von Kanalstrahlen ausgelösten Elektronenmengen von H. Baerwald[1]) diskutiert worden ist. Die Sekundärstrahlen der Kanalstrahlen und die δ-Strahlen der α-Strahlen müssen diejenigen Elektronen sein, welche in Hyperbelbahnen um den eindringenden Kern verlaufen und aus dem Gasmolekül völlig in Freiheit gesetzt werden. Im gewissen Zusammenhang mit unserer

[1]) H. Baerwald, Ann. d. Phys. **65**, 167, 1921.

Überlegung stehen auch die Fragen, welche den Zusammenhang zwischen der ionisierenden Wirkung der α-Strahlen und Kathodenstrahlen betreffen [1]. Endlich sind Untersuchungen des Durchganges von Kanalstrahlen durch feste Materie [2] für die weitere Klärung der aufgeworfenen Fragen von großer Bedeutung. Vielleicht gibt die angedeutete Theorie, so empirisch zunächst ihr Charakter auch sein mag, eine Anregung zu weiterem Ausbau. Ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung scheint mir jedenfalls bemerkenswert.

Zusammenfassung. Die Zahl der Zusammenstöße von Wasserstoffkernen in den Kanalstrahlen mit den Molekülen H_2, N_2 und O_2, die zu der Aufnahme eines Elektrons führen, läßt sich berechnen, wenn man annimmt, daß die Anlagerungsbedingungen lauten:

$$\frac{m v^2}{2} \leqq \frac{e^2}{r},$$
$$r \gtreqless r_1.$$

Hierbei ist m die Masse, e die Ladung des Elektrons, v die Geschwindigkeit der Strahlen und r_1 der Radius der ersten Bohrschen Bahn im Wasserstoffatom. Die gleichen Bedingungen führen zu einer befriedigenden Erklärung der Reichweite der α-Strahlen, wenn man berücksichtigt, daß die Kernladung E hier gleich $2e$ und r_1 halb so groß ist wie beim Wasserstoffatom.

München, Physikalisches Institut der Universität, März 1923.

---

[1] C. Ramsauer, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **9**, 515, 1912.

[2] Rausch von Traubenberg, Gött. Nachr. 1914 u. Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **16**, 283, 1920; Rausch von Traubenberg u. H. Hahn, ZS. f. Phys. **9**, 356, 1922.

Über den elektronenabsorbierenden Querschnitt der Atome.

Von **Gregor Wentzel** in München.

(Eingegangen am 24. März 1923.)

§ 1. Ziel der Untersuchung. Die große Durchlässigkeit des Argonatoms für langsame Elektronen [C. Ramsauer[1]), H. F. Mayer[2])] wurde kürzlich von F. Hund in interessanter Weise theoretisch diskutiert[3]). Hund ist zu der Vorstellung gelangt, daß es im wesentlichen die zentralen Bereiche des Atoms sind, durch welche die Elektronen frei hindurchgehen, ohne abgelenkt oder gebremst zu werden, daß also der absorbierende und streuende Querschnitt eines Atoms die Form einer Ringfläche hat. Der innere Radius dieser Ringfläche, d. h. der Radius des zentralen durchlässigen Bereiches, ist nach Angabe von Hund bei schnellen Elektronen sehr klein, nimmt aber mit abnehmender Geschwindigkeit zu und erreicht schließlich die Größe des Atomradius, so daß das Atom für sehr langsame Elektronen völlig durchlässig wird. Außerdem soll jener innere Radius mit wachsender Kernladung zunehmen.

Zu ganz ähnlichen Vorstellungen gelangte unabhängig hiervon E. Rüchardt[4]) durch das Studium der Umladungen von H^+-Kanalstrahlen in H_2, N_2 und O_2; der Umladungsquerschnitt der H^+-Ionen soll ebenfalls die Gestalt einer Ringfläche haben. In der Tat ist der Vorgang der Umladung mit dem Vorgang der Kathodenstrahlabsorption verwandt: hier Aufnahme (Bremsung) bewegter freier Elektronen durch ruhende Atome, dort Aufnahme ruhender, nur lose gebundener Elektronen (des ruhenden Gases) durch bewegte Ionen.

In dieser Abhandlung soll gezeigt werden, daß auch die Gesetzmäßigkeiten des kontinuierlichen Röntgenspektrums, wie sie von H. Kulenkampff[5]) aufgefunden wurden, die Annahme eines ringförmigen absorbierenden Querschnittes nahelegen. Speziell interessiert das kurzwellige Ende des Spektrums, bei dessen Emission die Elektronen beinahe völlig getrennt werden. Es wird möglich sein,

---

[1]) Ann. d. Phys. **64**, 513 und **66**, 546, 1921.

[2]) Ebenda **64**, 451, 1921.

[3]) Auf Anregung von J. Franck, ZS. f. Phys. **13**, 241, 1923.

[4]) Man vergleiche die dieser vorangehende Note von E. Rüchardt. Der persönlichen Aussprache mit Herrn Rüchardt verdankt der Verf. die Anregung zu dieser Arbeit.

[5]) Ann. d. Phys. **69**, 548, 1922.

den hypothetisch eingeführten inneren Radius der Ringfläche für schnelle Elektronen durch Vergleich mit den Experimentalergebnissen von Kulenkampff in seiner Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit und von der Kernladung formelmäßig zu bestimmen (§ 2). Die empirisch gewonnene Formel ist im Einklang mit den allgemeinen theoretischen Erwartungen von Hund. Ferner gibt sie Rechenschaft von den Hauptergebnissen der Messungen Ramsauers (Kathodenstrahlen, § 3) und Rüchardts (Kanalstrahlen, § 4), ist also, obwohl ursprünglich nur aus Beobachtungen an schnellen Elektronen abgeleitet, auch auf langsame Elektronen anwendbar.

§ 2. Das kontinuierliche Röntgenspektrum. Wir referieren zunächst in Kürze den experimentellen Befund. Kulenkampff stellt die spektrale Verteilung der Röntgenintensität über die Frequenzen ν in Abhängigkeit von der Atomnummer Z des Antikathodenmaterials durch folgende empirische Formel dar:

$$J(\nu) = \begin{cases} 0 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . & \text{für } \nu > \nu_0, \\ C \, . \, Z\{(\nu_0 - \nu) + b \, . \, Z\} & \;\;\text{„}\;\; \nu < \nu_0. \end{cases} \tag{1}$$

ν_0 ist die bekannte Grenzfrequenz. Wir versehen die Formel mit dem ihr von Kulenkampff[1]) selbst mitgegebenen kurzen Kommentar: $J(\nu)$ „ist... die durch Ionisation gemessene Intensität[2]); C und b sind Konstante, unabhängig von der Ordnungszahl und von der Spannung; die Größe von b kann den Messungen annähernd entnommen werden und ergibt sich zu etwa (Einheit für ν... ist... $10^{18}\,\text{sec}^{-1}$) $b = 0{,}0025$. Dieser Wert entspricht der Darstellung nach Gleichung (1), welche keine Rücksicht nimmt auf die feineren Einzelheiten, die durch die kleinen Geschwindigkeitsverluste der Kathodenstrahlen bedingt werden. Würden wir letztere berücksichtigen, so müßte b einen etwas größeren Wert erhalten... Der angegebene Zahlenwert entspricht, wie auch der Ausdruck (1), dem vereinfachten Fall, welcher die bei vollkommen homogener Kathodenstrahlung zu erwartende Intensitätsverteilung angibt. Gleichung (1) gibt unmittelbar an der Grenze ν_0 die wahren Verhältnisse nicht ganz richtig wieder.“

Messen wir ν anstatt in $10^{18}\,\text{sec}^{-1}$ in cm^{-1}, so wird $b = 0{,}83 \, . \, 10^5\,\text{cm}^{-1}$, oder auch (vgl. den obigen Kommentar) etwas größer. Wir machen darauf aufmerksam, daß diese von Kulenkampff empirisch gefundene Frequenz, die weder vom Element noch von der Spannung

---

1) l. c., S. 593 f.

2) Das Verhältnis derselben zur wahren Intensität variiert in dem von uns nachher betrachteten kleinen Frequenzbereich ($\nu \sim \nu_0$) sicher nur wenig.

abhängt, größenordnungsmäßig mit der Rydbergfrequenz 1,10 $\cdot 10^5 \mathrm{cm}^{-1}$ übereinstimmt und in Anbetracht der von Kulenkampff hervorgehobenen Unsicherheit sogar mit ihr identisch sein könnte. Diese Bemerkung ist für das Folgende von Bedeutung.

Wir versuchen jetzt durch theoretische Überlegungen, unter möglichst allgemeinen Annahmen über den Vorgang der kontinuierlichen Emission eine Formel vom Typus (1) zu erhalten, wenigstens für den Spektralbereich in der Nähe der Grenzfrequenz ν_0. Betrachten wir ein Kathodenstrahlelektron von der kinetischen Energie T, dessen geradlinige Anfangsbahn den Abstand ϱ von einem Atomkern der Antikathode besitzt. Die Wahrscheinlichkeit, daß dieses Elektron bei der Durchquerung des betreffenden Atoms eine Frequenz[1]) zwischen ν und $\nu + d\nu$ strahlt, sei $f(\varrho, \nu)\, d\nu$. Über die Funktion f sind folgende allgemeinen Aussagen möglich. Da das Energiequant $h c \nu$ nicht größer werden kann als die ursprüngliche kinetische Energie T des Elektrons, ist zunächst

$$f(\varrho, \nu) = 0 \quad \text{für} \quad \nu > \nu_0, \tag{a}$$

wo

$$\nu_0 = \frac{T}{h c} \tag{2}$$

wie oben die Grenzfrequenz bedeutet. Ferner bringen wir die erwartete Ringform des Wirkungsquerschnittes zum Ausdruck in der Forderung:

$$f(\varrho, \nu) = 0 \quad \text{für} \quad \begin{cases} \varrho < p \\ \varrho > p', \end{cases} \tag{b}$$

wo $p' > p$. p ist der gesuchte innere Radius; in der Tat wird sich zeigen, daß er von Null verschieden angenommen werden muß. Den äußeren Radius p' bestimmen wir durch die hypothetische Bedingung, daß das von dem betrachteten Elektron (ϱ) emittierte maximale Energiequant $h c \nu$, soweit (a) zuläßt, gleich sein soll dem maximalen Betrag an potentieller Energie, welche es bei geradliniger Atomdurchquerung gewinnen würde. Dieser maximale Betrag ist, wenn wie oben die Kernladungszahl (eventuell die „effektive" Kernladungszahl) mit Z bezeichnet wird, gleich $e^2 Z/\varrho$. Also ist $f(\varrho, \nu) \gtreqless 0$, je nachdem $h c \nu \lesseqgtr e^2 Z/\varrho$. Hieraus bestimmt sich der äußere Radius des Wirkungsquerschnittes zu

$$p' = \frac{\gamma}{\nu}, \tag{3}$$

wo abkürzend

$$\gamma = \frac{e^2 Z}{h c} \tag{4}$$

---

[1]) Wir denken die Frequenzen ν jetzt durchweg in cm^{-1} gemessen, so daß das Energiequantum $= c \cdot h \nu$ wird.

gesetzt ist. Schließlich setzen wir noch voraus, daß die Funktion $f(\varrho,\nu)$ für $p \leqq \varrho \leqq p'$, $\nu \leqq \nu_0$ in der Nähe von $\nu = \nu_0$ weder Nullstellen noch Singularitäten besitzt.

Die von der Primärintensität I_0 (I_0 Elektronen pro cm²) pro Atom in den Frequenzbereich $d\nu$ gestrahlte Röntgenintensität ist offenbar

$$J(\nu)\,d\nu = d\nu \,.\, h c \nu \,.\, I_0 \int\limits_p^{p'} f(\varrho,\nu)\, 2\pi\varrho\, d\varrho .$$

In der Nähe von $\nu = \nu_0$ sind p und p', wie sich zeigen wird, nur wenig voneinander verschieden[1]); unter den Voraussetzungen, die wir über die Beschaffenheit der Funktion $f(\varrho,\nu)$ gemacht haben, wird demnach angenähert:

$$J(\nu)/I_0 = 2\pi h c \nu \,.\, f(p,\nu)\, p\, (p' - p),$$

oder nach (2):

$$J(\nu)/I_0 = 2\pi h c \,.\, f(p,\nu)\,.\, p^2 \left(\frac{\gamma}{p} - \nu\right). \tag{5}$$

Beachtet man die Aussage (a), so erkennt man in (5) tatsächlich eine Formel vom Typus (1). (5) wird mit (1) zur Deckung gebracht, indem

$$\frac{\gamma}{p} = \nu_0 + b\,.\,Z \tag{6}$$

gesetzt wird; außerdem muß (was hier nicht interessiert) $p^2 \,.\, f(p, \nu_0)$ als von ν_0 unabhängig und mit Z proportional angenommen werden. Da nämlich bei Kulenkampff immer $bZ \ll \nu_0$[1]) ist, ist in (5) für $\nu \sim \nu_0$ allein der Faktor $\left(\frac{\gamma}{p} - \nu\right)$ bestimmend für die Abhängigkeit von ν, d. h. es kann $f(p,\nu)$ durch $f(p,\nu_0)$ ersetzt werden.

In (6) haben wir die gesuchte Formel für den Radius p. Wir schreiben dieselbe noch in etwas anderer Weise unter Verwendung einer Länge l, welche dadurch definiert ist, daß im Kernabstand l der Betrag der potentiellen Energie $e^2 Z/l$ gleich wird der ursprünglichen kinetischen Energie T:

$$l = \frac{e^2 Z}{T} = \frac{\gamma}{\nu_0} \tag{7}$$

[vgl. (2) und (4)], und unter Einführung einer neuen Länge $a = \frac{\gamma}{bZ} = \frac{e^2}{hc}\cdot\frac{1}{b}$:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{l} + \frac{1}{a}. \tag{8}$$

---

[1]) Hieraus folgt auch für $\nu_0 - \nu \ll \nu$ mit Hilfe von (3) und (6):

$$p' - p \ll p,$$

wie oben behauptet wurde.

a wird bei Benutzung des Zahlwertes $b = 0{,}83 \cdot 10^5\,\text{cm}^{-1}$ gleich $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm; identifiziert man b mit der Rydbergfrequenz, so wird a gleich dem doppelten Bohrschen Wasserstoffradius $= 1{,}06 \cdot 10^{-8}$ cm. Jedenfalls ist a eine Länge von der Größenordnung der Atomradien, welche von Z weitgehend, wahrscheinlich sogar völlig unabhängig ist.

§ 3. Die Absorption langsamer Kathodenstrahlen. Solange $l \ll a$, wie es bei der kontinuierlichen Röntgenemission der Fall ist, ist p nach (8) nur wenig von $l = e^2 Z/T$ verschieden; der Radius des durchlässigen Bereichs ist demnach sehr klein gegen den Atomradius und nimmt zu mit wachsender Atomnummer und mit abnehmender Geschwindigkeit, in Übereinstimmung mit den Erwartungen von Hund. Geht man mit der Geschwindigkeit herunter, bis $l = a$ und schließlich $l > a$ wird, so wird der Term $1/a$ in (8) maßgebend, und p strebt dem Grenzwert a zu. Identifiziert man a mit dem Atomradius, so bedeutet dies, daß das Atom bei kleinsten Geschwindigkeiten völlig frei durchlässig wird, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Hierbei ist aber zu beachten, daß die „effektive" Kernladung Z bei wachsendem l selbst abnimmt, so daß l bei kleinen Geschwindigkeiten nicht mehr mit $1/T$ geht. Dieser Umstand ist von Bedeutung für die Beurteilung jener kritischen Geschwindigkeit, bei der sich (vgl. die Ramsauerschen Versuche mit Argon) die plötzliche Abnahme des Wirkungsquerschnittes einstellt. Nach Formel (8) ist dieses Ereignis dann zu erwarten, wenn l ungefähr gleich a wird, d. h. nach Definition von l, wenn die primäre Kathodenstrahlenergie T dem Betrag der potentiellen Energie $e^2 Z/a$ im Kernabstand a ungefähr gleich wird. Stellen wir uns nun auf den Standpunkt, daß die Länge a nichts mit dem individuellen Atomradius zu tun hat, sondern etwa mit dem doppelten Bohrschen Wasserstoffradius zu identifizieren ist (vgl. § 2), so wird das Atompotential im Kernabstande a und damit jene kritische Geschwindigkeit wesentlich dadurch bestimmt sein, ob a größer oder kleiner ist als der Kernabstand der äußersten Atomelektronen. In einem Atom mit kleinen Dimensionen wird der Kernabstand a ganz aus dem Atom herausfallen, das Potential dort wird fast Null und die kritische Geschwindigkeit daher so klein sein, daß die Abnahme des absorbierenden Querschnittes der Beobachtung entgehen muß. Dies ist unserer Meinung nach der Fall bei Helium und Neon, wo Ramsauer bis zu kleinsten Geschwindigkeiten hinab eine glatte Kurve für den Wirkungsquerschnitt erhielt. Nun nehmen aber bekanntlich die Atomradien der Edelgase in der Reihe He, Ne, A, K, X, Em

merklich zu; besonders ausgeprägt ist die Zunahme zwischen Ne und A[1]). Bei Argon wird demnach der Kernabstand a zum ersten Male in das Atominnere hereinfallen können. Benutzt man den Ramsauerschen empirischen Wert 12 Volt für die kritische Geschwindigkeit, so ergibt sich die effektive Kernladung $Z = Ta/e^2$ für den Kernabstand $a = 1{,}4$ Å (vgl. § 2) zu $Z = 1{,}2$ bzw. für $a = 1{,}06$ Å zu $Z = 0{,}9$. Die Kleinheit dieser Werte Z läßt darauf schließen, daß die äußeren Elektronenbahnschleifen des Argonatoms nur erst wenig über den Abstand a hinausreichen. Beim Übergang zu Kr, X usw. wird aber der Kernabstand a immer mehr ins Atominnere rücken; wir haben also in der Reihe steigender Atomgewichte eine Zunahme der kritischen Geschwindigkeit zu erwarten.

§ 4. Die Umladungen von Kanalstrahlen. In Anbetracht der Unsicherheit unserer Kenntnis vom Potentialverlauf an der Atomoberfläche können wir von unserer Formel (8) nur eine qualitative Wiedergabe des Sachverhalts erwarten, solange es sich um langsame Elektronen und neutrale Atome handelt. Von besonderem Interesse dürfte daher der Fall sein, daß langsame Elektronen von isolierten Atomkernen gebremst werden, deren Feld uns bekannt ist. Dieser Fall ist bei den Umladungserscheinungen an H^+-Kanalstrahlen und an α-Strahlen realisiert; hier brauchen wir in Gleichung (7) Z einfach gleich der wahren Kernladungszahl 1 bzw. 2 zu setzen. Während ein neutrales Atom im allgemeinen außerstande ist, ein Elektron in sich aufzunehmen, und dasselbe notwendig mit einer positiven, wenn auch noch so kleinen kinetischen Energie wieder von sich abstoßen muß ($v < v_0$!), hat ein positives Ion immer die Fähigkeit, ein Elektron anzulagern. Bei einem solchen Neutralisierungsvorgang wird aber bekanntlich außer der primären kinetischen Energie T noch ein weiterer positiver Energiebetrag frei; die ausgestrahlte Energie $hc\nu$ muß also, damit wirklich eine Elektronenanlagerung zustande kommt, mindestens gleich T sein:

$$hc\nu \geqq T.$$

Andererseits ist nach der Grundannahme des § 2:

$$e^2 Z/\varrho \geqq hc\nu.$$

Für einen Neutralisierungsvorgang ist also notwendig

$$\varrho \leqq \frac{e^2 Z}{T} = l.$$

l ist demnach der äußere Radius des neutralisierenden Atomquerschnittes.

[1]) Man vergleiche etwa die Diskussion bei H. Grimm, ZS. f. phys. Chem. 98, 353, 1921, insbesondere S. 390 (Fig. 5).

Zu diesem Satz ist schon Rüchardt auf Grund experimenteller sowie theoretischer Studien gelangt. Es zeigte sich, daß der neutralisierende Querschnitt einer H^+-Partikel in seiner Abhängigkeit von der Geschwindigkeit sehr gut durch die Kreisfläche πl^2 dargestellt werden konnte, wenn in l die kinetische Energie der als ruhend angenommenen Elektronen gegen das bewegte Bezugssystem der Kanalstrahlpartikeln für T eingeführt wurde. Die Übereinstimmung mit den Messungen wurde aber noch verbessert, wenn von πl^2 noch ein kleiner konstanter Kreisflächeninhalt πp^2 subtrahiert wurde. Der innere Radius p des Ringquerschnittes $\pi(l^2-p^2)$ ließ sich wegen seiner Kleinheit gegen den äußeren Radius l nicht sehr genau bestimmen; er konnte aber dem Bohrschen Wasserstoffradius 0,53 Å gleichgesetzt werden[1]). Dieser Zahlwert für p stimmt nun sehr befriedigend zu unserer Formel (8). Rüchardts genauste Messungen liegen nämlich bei Geschwindigkeiten zwischen 1,8 und $2{,}4 \cdot 10^8$ cm/sec; dies entspricht Werten von l zwischen 1,5 und 0,9 Å und nach (8) (bei $a = 1{,}4$ Å) Werten von p zwischen 0,7 und 0,5 Å; die Radien p kommen also in der Tat dem Bohrschen Wasserstoffradius 0,53 Å recht nahe. Bei kleineren Geschwindigkeiten weichen allerdings die gemessenen Größen der Umladungsquerschnitte von dem Ausdruck $\pi(l^2-p^2)$ nach unten ab; daran ändert auch die Formel (8) nichts wesentliches; die Ursache der Abweichung kann aber an anderer Stelle gesucht werden.

In dem von Rüchardt gemessenen Geschwindigkeitsbereich ist, wie aus obigen Zahlenangaben hervorgeht, l ungefähr gleich a. Für größere Geschwindigkeiten erwartet Rüchardt durch Extrapolation aus seiner Formel ($p = \text{const}$) ein vollständiges Verschwinden des Umladungsquerschnittes (für $l < p$) und erklärt hieraus die Tatsache, daß die α-Strahlen erst am Ende ihrer Reichweite, nachdem ihre Geschwindigkeit auf einen bestimmten kritischen Wert reduziert ist, Umladungserscheinungen bzw. Neigung zur Neutralisation zeigen; die kritische Geschwindigkeit würde nach Rüchardt diejenige sein, bei welcher $l = p$ wird. Nach unserer Formel (8) kann zwar l den Wert p niemals völlig erreichen; doch wird der Querschnitt $\pi(l^2-p^2)$ für $l \ll a$ auch nach (8) außerordentlich klein. Die Auffassung Rüchardts ist also mit Formel (8) verträglich; nur können wir keine

[1]) Vorausgesetzt ist dabei, daß jedes freie Elektron, über welches der Querschnitt $\pi(l^2-p^2)$ hinwegstreicht, auch wirklich vom H-Kerne aufgefangen wird. Als freie oder hinreichend lose gebundene Elektronen kommen dabei im H_2-, N_2- oder O_2-Gas pro Molekel genau zwei Elektronen (Bindungselektronen?) in Betracht (vgl. Rüchardt, l. c.).



bestimmte kritische Geschwindigkeit definieren, sondern müssen für diese, ähnlich wie im Falle der Ramsauerschen Versuche, einen gewissen Spielraum lassen.

Zum Schluß möchten wir auf eine merkwürdige, wenn auch nur äußerliche Reziprozität zwischen unseren Querschnittsformeln für die Ramsauerschen Versuche einerseits, für die Rüchardtschen Versuche andererseits hinweisen. In einem Fall (§ 3) war der äußere Radius durch den Atomradius, d. h. im wesentlichen durch a gegeben, im anderen Fall (§ 4) durch l. Der innere Radius p aber ist in beiden Fällen durch die Formel (8) bestimmt, drückt sich also symmetrisch durch a und l aus. Daran liegt es z. B., daß der absorbierende Querschnitt für $l \gg a$ Null wird, der Umladungsquerschnitt dagegen für $l \ll a$. Die kritischen Geschwindigkeiten sind beide Male durch $l \sim a$ bestimmt.

München, Inst. f. theor. Physik, März 1923.

Über Herrn Schanz' Theorie des Sehens.

Von **Otto Emersleben** in Köln a. Rh.

(Eingegangen am 7. April 1923.)

Herr F. Schanz hat kürzlich[1]) vorgeschlagen, die bisherigen nicht befriedigenden Theorien des Farbensehens durch eine neue zu ersetzen, die die Wahrnehmung von Farbenempfindungen auf den lichtelektrischen Effekt zurückführt. Während er zahlreiche dabei zu klärende Fragen qualitativ erläutert, will ich versuchen, einige von ihnen durch zahlenmäßige Berechnung mit der Erfahrung zu vergleichen.

§ 1. Unsichtbarkeit ultraroter Strahlen. Wenn wir annehmen, daß Licht der Frequenz ν einem Elektron der Masse m und der Ladung $-\varepsilon$ nach der Quantenregel

$$\frac{m}{2} v^2 = h\nu - \varepsilon V_0 \tag{1}$$

die Geschwindigkeit v erteilt — wo h das Wirkungsquantum und V_0 eine Anregungsspannung — und daß nur ein bewegtes Elektron eine Farbenwahrnehmung verursachen kann, so erhält man eine Erklärung für das Vorhandensein einer positiven unteren Grenze $\nu_{\min} = \nu_0$ der Frequenz des sichtbaren Lichtes. Der Elektronengeschwindigkeit $v = 0$ entspräche nach (1)

$$\nu_0 = \frac{\varepsilon}{h} \cdot V_0. \tag{2}$$

Für jemand, der gerade noch rotes Licht der Wellenlänge

$$\lambda_{\max} = \frac{c}{\nu_{\min}} = 7{,}7 \,.\, 10^{-5}\,\mathrm{cm} \tag{3, 1}$$

wahrnimmt, ergibt sich umgekehrt aus (2)

$$V_0 = \frac{h}{\varepsilon} \cdot \nu_0 = \frac{6{,}55 \,.\, 10^{-27}}{1{,}6 \;.\, 10^{-20}} \cdot \frac{3 \,.\, 10^{10}}{7{,}7 \,.\, 10^{-5}} = 1{,}59 \,.\, 10^{8} = 1{,}59\ \mathrm{Volt}. \tag{3, 2}$$

Diese Anregungsspannung schließt sich durchaus der Größenordnung bekannter Werte dieser Art an. (Von den Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Pigmentschicht, die mehrere V_0 zur Folge haben, wurde bei dieser Überschlagrechnung abgesehen. Unsere Spannung liegt in der Nähe der kleinsten von ihnen.) Dies Ergebnis der neuen Theorie, für die rote Grenze des sichtbaren Spektrums eine

[1]) F. Schanz, Eine neue Theorie des Sehens. ZS. f. Phys. **12**, 28—37, 1922.

ungezwungene Erklärung zu geben, ist um so erfreulicher, als man das Auftreten der violetten Grenze bereits ohne Mühe auf bekannte Erscheinungen zurückführen kann (Absorption; vgl. Schanz, a. a. O., S. 35).

§ 2. Gegenseitige Beeinflussung der Elektronen. Zur Frage, wie (im grundsätzlichen Gegensatz zu Tonempfindungen) Farbenpaare gemischt dieselbe Empfindung erzeugen können wie eine reine Spektralfarbe, möchte ich mir vor einem Vergleich mit Versuchen eine Bemerkung über die physikalischen Vorgänge erlauben, die nach Herrn Schanz' Annahme dabei auftreten. Wenn Licht der Wellenlängen λ_1 und λ_2 Elektronen frei macht, die mit den Anfangsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 das Pigmentepithel verlassen, so sollen sich (vgl. S. 33) bei nicht zu großer Differenz $|v_1 - v_2|$ die Geschwindigkeiten auf der gemeinsamen Fahrt allmählich ausgleichen. Trotz unserer geringen Kenntnis der Einzelheiten einer Vielkörperbewegung bei bekanntem Kraftgesetz und unserer Unkenntnis darüber, wie weit das Coulombsche Kraftgesetz zu richtigen Ergebnissen führen würde (von relativistischen Einwirkungen werde trotz des Bewegungszustandes wegen der sonstigen Unsicherheiten abgesehen), glaube ich sagen zu können, daß der erwähnte Geschwindigkeitsausgleich nicht zu erwarten ist. Der Grund ist darin zu suchen, daß alle Elektronen sich gegenseitig abstoßen, der Elektronenschwarm also allmählich auseinandergetrieben wird.

Schon wenn nur zwei Elektronen sich gegenseitig merklich beeinflussen, tritt ein solcher Ausgleich der Geschwindigkeiten keineswegs ein. Bei bekannter Kraftfunktion $f > 0$, die nur von der gegenseitigen Entfernung r abhängt und mit $\frac{1}{r}$ gegen Null strebt, beherrschen wir die nach der klassischen Mechanik folgende Bewegung zweier Körper vollständig. Ich kann mich hier jedoch auf den Fall beschränken, daß sich beide Elektronen längs derselben Geraden bewegen. Aus dem Impulssatz $m(v_1 + v_2) = C_1$ und dem Energiesatz $\frac{m}{2}(v_1^2 + v_2^2) + f(r) = C_2$ folgen dann in bekannter Weise (bis auf Vertauschung der Indizes eindeutig) v_1 und v_2 einzeln. Bei fester Summe $v_1 + v_2$ nimmt für $|v_1| = |v_2|$ die Quadratsumme $v_1^2 + v_2^2$ ihren kleinsten Wert an. Dies kann aber nicht für $r = \infty$ eintreten, wo bereits $f(r)$ am kleinsten ist. Also gleichen sich zur Zeit $t = \infty$ die Geschwindigkeiten nicht aus[1]). Trotzdem kann der Grundgedanke der Theorie erhalten bleiben. Die Zäpfchen, Stäbchen oder sonstigen

[1]) Mit t wächst r über alle Grenzen.

Vorrichtungen, die den Vorbeigang des Elektronenstroms weitermelden, muß man sich so gebaut denken, daß sie auch durch Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten gleichzeitig beeinflußt werden[1]). Das Hauptproblem des Farbensehens: welche Spektralfarbengemische rufen dieselbe Empfindung hervor? kommt darauf hinaus, festzustellen, welche Funktion der Elektronengeschwindigkeiten ungeändert bleiben muß, damit der Einfluß auf die Meldevorrichtung derselbe bleibt. Nach Herrn Schanz (a. a. O., S. 34) soll dies gerade das arithmetische Mittel der zu den Geschwindigkeiten gehörigen Wellenlängen sein. Ich fürchte, unsere Kenntnisse reichen zu einer so genauen Aussage noch nicht aus. Eine gute Einsicht werden wir wohl nicht eher erhalten, als bis wir nach eingehender Erforschung des Baues jener Vorrichtungen über ihre Wirkungsweise unterrichtet sind. Noch bevor wir daraus über den Verlauf jener Funktion etwas entnehmen, kann er unmittelbar aus Beobachtungen über Farbenmischungen festgestellt werden.

§ 3. Die Empfindung Weiß. Nach Herrn Schanz entsteht die Empfindung einer Mischfarbe in der angegebenen Weise nur bei Farben von genügend benachbarter Wellenlänge. Für Farbenpaare, die zusammen als Weiß empfunden werden, nimmt er an, daß die Differenz der zugehörigen Elektronengeschwindigkeiten zu groß ist, um sich auf dem Weg bis zur „Meldestelle“ ausgleichen zu können. Wie hat man sich den Vorgang zu denken, wenn man die Differenz der Wellenlängen zweier zu mischenden Farben größer als bei Komplementärfarben wählt? Dann dürfte der Geschwindigkeitsausgleich erst recht nicht erfolgen; und trotzdem geben Rot und Violett eine Farbenempfindung. Diese Schwierigkeit scheint auf folgende Art überwindbar zu sein: Ich lege dem Weiß keine Sonderstellung unter den Mischfarben bei. (Der Unterschied im Geschwindigkeitsausgleich fällt nach den Ergebnissen des vorigen Abschnittes sowieso fort.) Diese Annahme, daß sich die Empfindung Weiß von den anderen Farbenwahrnehmungen durch den Vorgang der Nervenerregung nicht unterscheidet, scheint durchaus widerspruchfrei zu sein. Daß wir geneigt sind, das weiße Sonnenlicht als farblos anzusehen, dürfte daher rühren, daß wir durch die Gewohnheit, in ihm zu sehen, die dadurch ständig hervorgerufenen Eindrücke vergessen haben. Ich möchte auf diese psychologische Frage nicht weiter eingehen, sondern

---

[1]) Den auch von Herrn Schanz nicht berücksichtigten Einfluß benachbarter Moleküle auf die Elektronen vernachlässige ich. — Für die Beschreibung der Bewegung kommen wegen der Regelmäßigkeiten in den Geschwindigkeiten Wahrscheinlichkeitsüberlegungen nicht in Betracht.



nur noch bemerken, daß sich so eine ungezwungene Erklärung dafür ergibt, daß (meines Wissens) niemand, der im Sonnenlicht zu sehen gewohnt ist, einer anderen Farbe diese Eigenschaft zuschreibt, während man bei Beobachtung von Paaren sich zu Weiß ergänzender Spektralfarben bei verschiedenen Menschen zu verschiedenen Ergebnissen kommt [vgl. die Beobachtungen von Helmholtz und anderen[1]), die bei anscheinend normalen Augen geringe subjektive Schwankungen aufweisen]. Dies läßt sich zwar nach Herrn Schanz durch Verschiedenheiten im Augenbau leicht erklären; dabei ist dann aber nicht einzusehen, wieso man bei Mischung aller Farben des sichtbaren Sonnenlichtes bei Tage eine von den Eigenheiten des Einzelnen unabhängige Empfindung erhält.

An Komplementärfarben liegen bereits so weit Beobachtungen vor, daß man den Verlauf der am Ende des § 2 genannten Funktion für die Empfindung Weiß einigermaßen kennt. Man kann ungefähr

$$(\lambda_1 - a)(b - \lambda_2) = -c^2 \tag{4}$$

mit

$$a = 495\,\mathrm{m}\mu,$$
$$b = 563\,\mathrm{m}\mu,$$
$$c = \sqrt{240}\,\mathrm{m}\mu$$

setzen. (Unter Zugrundelegung der Beobachtungen von Helmholtz, a. a. O., Fig. 15 und Tabellen S. 106, 107.)

Die Verallgemeinerung dieser Formel für beliebige Gesamtempfindungen müßte so gestaltet sein, daß in der unbekannten Funktion drei Grundwellenlängen eine Rolle spielen (die aber nicht eindeutig festzuliegen brauchen) als Gegenstück zu den Grundempfindungen Helmholtz' und den Sehsubstanzen Herings.

Noch einen Grund möchte ich angeben, der vielleicht Herrn Schanz' Anwendung der Quantentheorie auf diese Fragen besondere Fruchtbarkeit in Aussicht stellt. Nach den Beobachtungen von E. du Bois-Reymond und anderen (Helmholtz, a. a. O., S. 48) zeigen einzelne Punkte des belichteten Auges eine Potentialdifferenz. Vielleicht hilft dieser lichtelektrische Effekt bei Erklärung des Farbensehens den richtigen Weg zu finden.

Magdeburg, den 6. April 1923.

---

[1]) H. v. Helmholtz, Handbuch der physiologischen Optik, 3. Aufl., **2**, 107. Leipzig und Hamburg 1911.

Über einen neuen Röntgenapparat mit Hochvakuumkamera.

Von **Arthur Schleede** und **Hans Gantzckow** in Berlin.

(Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.)

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1923.)

Röntgenspektralapparate für die verschiedenen spektographischen Methoden sind im Laufe der letzten Jahre in solcher Mannigfaltigkeit ausgearbeitet worden, daß es fast überflüssig erscheint, die diesbezügliche Literatur noch weiter zu vermehren. Wenn wir es trotzdem unternehmen, die Beschreibung eines von uns ausgearbeiteten Apparates hinzuzufügen, so kommt es daher, daß wir in der Literatur häufig die Schwierigkeit der Auffindung geeigneten Fenstermaterials betont fanden. Das bei der Konstruktion von Röntgenspektralapparaten wohl im wesentlichen zur Anwendung kommende Prinzip für die Kombination von Röntgenapparat und Kamera ist folgendes: Die Strahlung wird in einem Röntgenrohr beliebiger Konstruktion erzeugt und tritt durch ein Fenster (Aluminiumfolie, Goldschlägerhaut, Cellit u. a.) aus. Um möglichst große Strahlenausbeute zu haben, kommt es darauf an, daß sich das Fenster nahe am Brennpunkt befindet. Unmittelbar hinter dem Fenster treten die Strahlen in die Kamera. Für kurzwellige Strahlung wird meist bei Atmosphärendruck gearbeitet, bei langwelligerer wird die Kamera direkt an das Fenster angeschlossen und mit dem Vorvakuum verbunden. Das Fenster muß also folgende Bedingungen erfüllen: Es muß hochvakuumdichten Abschluß ermöglichen und muß für die zur Anwendung kommende Strahlenart absolut durchlässig sein. Bei der Konstruktion unseres Apparates legten wir uns daher die Frage vor, ob es nicht möglich sei, eine weitgehende Unabhängigkeit vom Fenstermaterial dadurch zu erzielen, daß die Kamera direkt im Hochvakuum untergebracht wird. Dieses Prinzip hat sich als gut gangbar erwiesen. Wir geben daher im nachfolgenden eine genaue Beschreibung unseres Apparates mit Angabe sämtlicher Maße. Der Apparat stellt ein gasgefülltes Metallröntgenrohr dar. Wir benutzten ihn zunächst für Kristallstrukturenaufnahmen nach der Methode von Debye und Scherrer, doch dürfte er sich für andere Methoden ebenso bewähren.

Der Apparat[1]) (Fig. 1) besteht aus zwei auseinandernehmbaren Teilen, unterer Teil *U* und oberer Teil *O*. Die Trennungsfuge ist oberhalb der Zentrierungsschrauben *Z* deutlich zu erkennen. Der hochvakuumdichte Abschluß zwischen den beiden Teilen erfolgt durch eine Gummi-Quecksilberdichtung, wobei es notwendig ist, den Oberteil auf den Unterteil durch vier Schraubzwingen *S* aufzupressen.

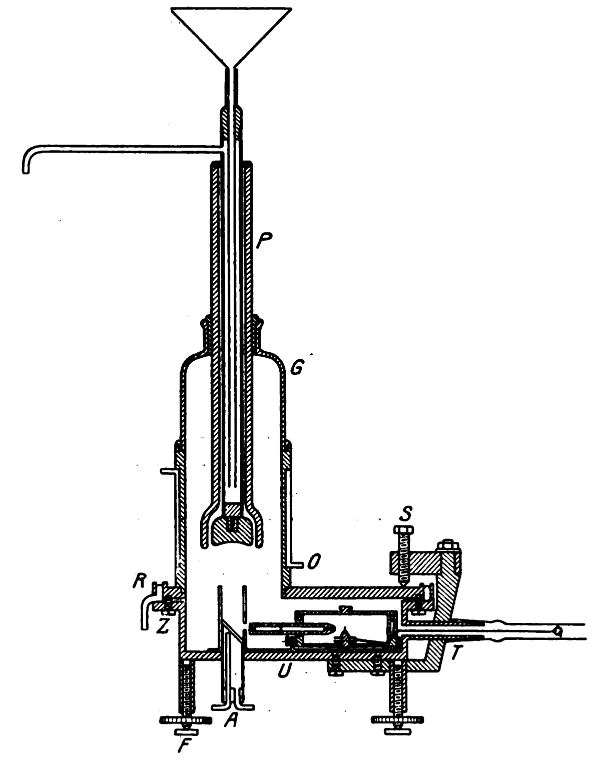


Fig. 1.

Das für die Abdichtung erforderliche Quecksilber läßt sich durch ein mit Gummischlauch verbundenes Niveaugefäß in die Rinne *R* einfüllen und wieder auslassen. Der untere Teil *U*, der am besten aus einem Stück zu drehen ist, wird von drei Fußschrauben *F* getragen. In dem unteren Teil befindet sich die durch Wasser kühlbare Antikathode *A* und ein Schlifftubus *T*, der zur Verbindung mit der Vakuumpumpe dient. Um eine Einwirkung sekundärer Kathoden-

---

[1]) Nach unseren Angaben in seinen Hauptteilen ausgeführt von Herrn Hohndorf i. Fa. Westphal, Berlin.

strahlen auf die Metallteile des Apparates tunlichst zu vermeiden, ist es ratsam, über die Antikathode noch ein mit einer seitlichen Bohrung versehenes Aluminiumrohr zu schieben. Der obere Teil *O* ist zur Vermeidung von Erwärmung durch Wasser kühlbar und trägt die isoliert eingeführte Kathode. Diese isolierte Durchführung ist am schwierigsten, wenn die Röhre zur Erzielung eines möglichst scharfen Brennpunktes gasgefüllt betrieben werden soll. Quarz und dünnwandiges Glas sind vollkommen ungeeignet, da sie nach kurzem Betrieb bei etwas höherer Spannung durchschlagen werden. Dickwandiges Glasrohr schaltet aus, da unvermeidliche Erwärmung sehr bald ein Springen verursacht. Am besten bewährt sich die Anwendung von Porzellan, und zwar so dickwandig, wie nur irgend möglich [1]). In unserem Fall benutzten wir ein Porzellanrohr *P* (mit oder ohne Muffe), das wir in eine abgesprengte dickwandige Glasflasche *G* mit konischem Fiberring und Picein einkitteten. Durch zutropfendes Wasser läßt sich die schwach erwärmende Kathode hinreichend kühlen. Als Grundmaterial für die Metallteile wurde von uns hartblankes Messing benutzt.

Dimensionen.

Unterbau:	Innerer Durchmesser	150 mm
	Stärke der Seitenwände	5 „
	Höhe bis zum Gummiring	35 „
	Bodenstärke	6 „
	Durchmesser der Antikathode	15 „
Oberbau:	Durchmesser des Deckels	184 „
	„ „ Messingzylinders	69 „
	Höhe „ „	100 „
	„ der Glasglocke	93 „
Porzellanrohr:	Länge	270 „
	Äußerer Durchmesser	28 „
	Abstand Kathode—Antikathode	60 „

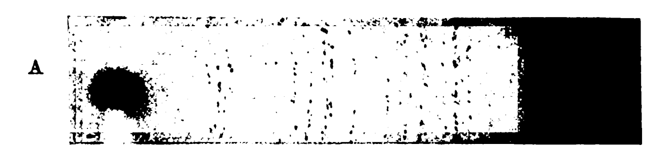
In dem Unterteil *U* läßt sich nun die gewünschte Kamera unterbringen. Die Kamera ist ebenfalls aus Messing, oder im Fall härterer Strahlung aus verbleitem Messing herzustellen. Wir benutzten eine Debye-Scherrer-Kamera. Bei den Kristallpulveraufnahmen liegt die Hauptschwierigkeit in der genau zentrischen Anbringung des Kristallpulverstäbchens in der Mitte der Kamera in der Verbindungslinie Brennpunkt—erste Blende—zweite Blende. Sehr bewährt hat sich die Methode, als Träger des Stäbchens die Form selbst zu be-

---

[1]) Dies wird auch der Grund sein, weshalb Hadding (ZS. f. Phys. **3**, 369, 1920) bei seiner gasgefüllten Metallröhre einen Hochspannungsisolator zur Einführung der Kathode benutzte.

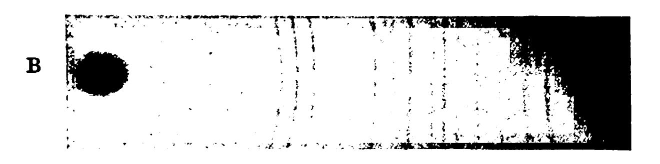
nutzen, aus der heraus das Stäbchen mit oder ohne Bindemittel gepreßt wird. Auf diesem Wege läßt sich auch ein Zerbrechen des Stäbchens am einfachsten vermeiden. In der Mitte der Kamera ist nun ein Stahlstift vom Durchmesser des Kristallpulverstäbchens befestigt. Dieser Stahlstift paßt genau in die Bohrung der Form. — Bei der Aufnahme gröberer Kristallpulver nach der Methode von Debye und Scherrer ist der Übelstand vorhanden, daß man unzusammenhängende Interferenzlinien erhält. Dieser Übelstand läßt sich bekanntlich vermeiden durch eine kontinuierliche Drehung des

A



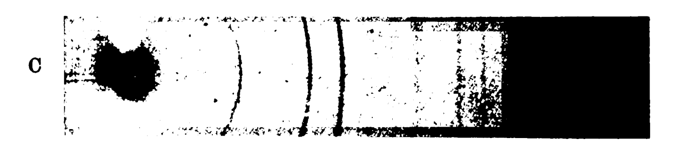
Zinksulfid (Wurtzit), mit festem Stäbchen aufgenommen.

B



Dasselbe Zinksulfid, mit kontinuierlich gedrehtem Stäbchen aufgenommen.

C



Dasselbe Zinksulfid nach Zerreiben im Mörser, mit festem Stäbchen aufgenommen.

Fig. 2.

Stäbchens um seine Längsachse während der ganzen Zeit der Aufnahme. Bei der vorstehend beschriebenen Anbringung des Stäbchens konnten wir dies sehr leicht dadurch erreichen, daß wir um die Form einen Faden legten, den wir mit Hilfe eines durch ein Uhrwerk drehbaren Schliffs langsam aus dem Tubus T herauszogen. — Wie wir feststellen konnten, ist es nicht immer möglich, durch Zerkleinern des Kristallpulvers den gleichen Effekt zu erzielen, da durch das Pulverisieren die Kristallform leicht wechseln kann. Fig. 2 bringt die Aufnahmen (Kupfer-K-Strahlung) erstens eines Zinksulfids (Wurtzit) mit festem Stäbchen, zweitens desselben Zinksulfids mit

gedrehtem Stäbchen und drittens desselben Zinksulfids nach dem Zerkleinern im Mörser mit festem Stäbchen. Durch das Zerdrücken im Mörser ist die bei Zimmertemperatur stabile Kristallform (Blende) entstanden [1]).

Die Expositionszeiten betragen zwischen 100 mA-Min. (Metalle) und 250 mA-Min.

Dimensionen der Kamera.

Innerer Durchmesser	60 mm
Äußerer „	70 „
Blendenlänge	60 „
Blendenweite	1 „
Stäbchendicke	1 „

Zur Erzeugung des Vakuums benutzten wir eine rotierende Ölpumpe als Vorpumpe und eine Quarz-Quecksilber-Stufenstrahlpumpe [2]) als Hauptpumpe. Hochvakuum läßt sich, wenn über Phosphorpentoxyd gepumpt wird (zur Trocknung des Films), mit Hilfe der Stufenstrahlpumpe in wenigen Minuten erreichen, so daß das Vakuum undurchschlagbar wird. Die Hauptschwierigkeit ist daher im Fall der Glasröhre die Regulierung des Vakuums für eine bestimmte Spannung. Wir benutzten für diesen Zweck mit sehr gutem Erfolg einen Verbindungshahn zwischen Hauptvakuum und Vorvakuum. Die Konstruktion ist aus Fig. 3 ersichtlich. Der Konus K ist in ein konisch ausgebohrtes Messingrohr R eingeschliffen. Mit Hilfe des Schraubengewindes S läßt sich die Öffnung zwischen Konus und Rohr beliebig variieren.

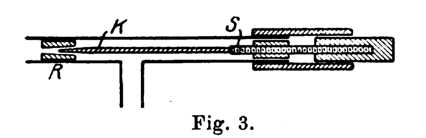


Fig. 3.

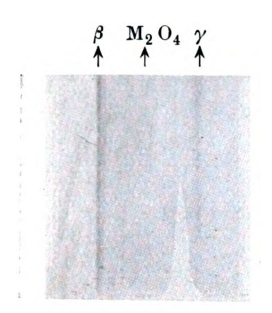
Dimensionen des Verbindungshahnes.

Länge des Konus mit Schraubengewinde und Handgriff	200 mm
Äußerer Durchmesser des Glasrohres	8 „
Länge des eingekitteten Messingrohres	30 „
„ „ Schraubengewindes	70 „

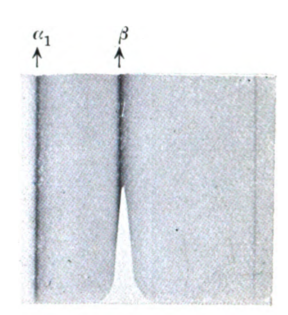
Wir konstruierten unseren Apparat in der Absicht, mit Hilfe langwelligerer Strahlung Kristallstrukturaufnahmen besonders organischer Stoffe auszuführen. Wir hoffen, daß wir in einiger Zeit darüber werden berichten können. Zunächst benutzten wir den Apparat für die Aufnahmen lumineszenzfähiger Materialien, worüber wir an anderer Stelle berichten.

[1]) Diese Feststellung machten wir gelegentlich einer anderen zurzeit in den Ber. d. D. Chem. Ges. erscheinenden Arbeit: „Röntgenographische Untersuchung lumineszenzfähiger Systeme“.

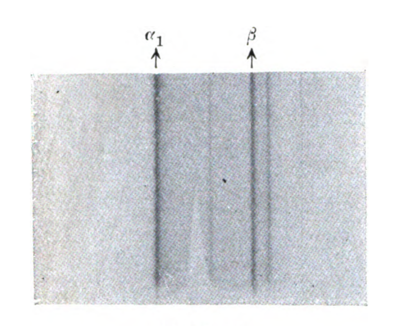
[2]) Fa. Hanff u. Buest, Berlin.



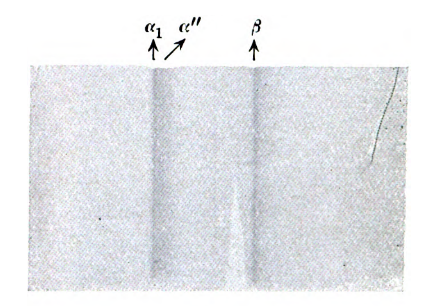
Th M β γ.



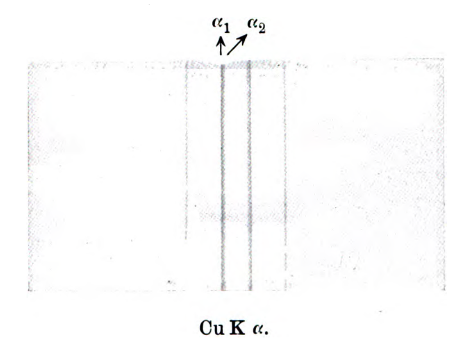
Pb M α β.



Ta M α β.



Lu M α β.



Cu K α.

Tafel II.

α_1 α_2

Sc K $(\alpha)_2$.

α_1 α_2

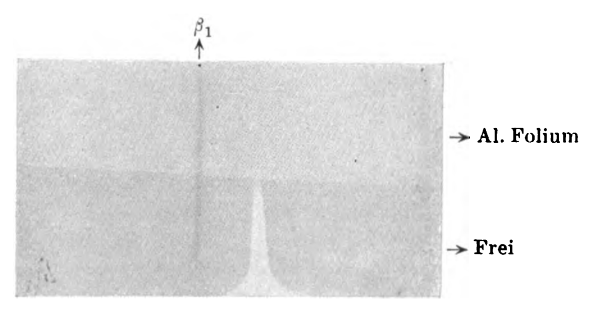
Sc K $(\alpha)_3$.

α_1 α_2

Sc K $(\alpha)_4$.

α_1 α_2 α_1

Cu K $(\alpha)_7$.



W L $(\beta_1)_{10}$.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Termstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 5. März 1923.)

I. Teil. Empirische Gesetzmäßigkeiten.

Um von den zwei Spektraltermsystemen des neutralen Heliums Rechenschaft zu geben, wurden in einer früheren Untersuchung [1]) die geometrisch möglichen Neigungen zweier Elektronenbahnebenen im Atom durch die Forderung eingeschränkt, es sollten sich die im Quantenmaß ganzzahligen Drehimpulsvektoren der einzelnen Elektronen zu einer ganzzahligen Impulsresultante zusammensetzen. Diese „Quantenregel über die räumliche Orientierung von Elektronenringen" wurde dann [2]) im einzelnen an Hand von Figuren erläutert und die Vielfachheit der sich ergebenden Bahnneigungen allgemein als maßgebend für die Multiplizität optischer Spektralterme angesprochen. Ein weitergehender Versuch zur quantitativen modellmäßigen Erklärung der Dublett- und Triplettermstrukturen mit Einschluß des anomalen Zeeman- und Paschen-Backeffektes wurde von W. Heisenberg [3]) unternommen: Der (im Mittel) halbquantige Impulsvektor k des Leuchtelektrons soll bei jedem Dublettermzustand $\mathfrak{x}_1$ parallel, bei jedem $\mathfrak{x}_2$ antiparallel zum halbquantigen Impulsvektor r des Atomrestes zeigen. Die drei Triplettermzustände $x_1 x_2 x_3$ sollen durch drei solche Neigungswinkel $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3$ zwischen den Impulsvektoren k und r charakterisiert sein, daß erstens auf Grund der Beziehung „gegenseitige Energie von r gegen k ist proportional $\cos\varphi$" das richtige Intervallverhältnis zwischen den Triplettermschwingungszahlen $\nu_1 \nu_2 \nu_3$ als erste Näherung heraus-

[1]) A. Landé, Phys. ZS. **20**, 228, 1919. Vorher wurde stets die Vorstellung senkrecht gekreuzter Elektronenringe benutzt, z. B. in den Versuchen zur Deutung der Röntgenspektren von Sommerfeld, Vegard u. a.

[2]) A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 585, 1919.

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **8**, 273, 1922. Vorher hat bereits D. Roschdestwensky, Verh. d. opt. Inst. Petrograd **1**, 1920 (deutsche Übersetzung: Berlin, Kniga Verlag, 1922), nachdrücklich auf das innere Magnetfeld des Atoms als Ursache der Komplexterme hingewiesen und vielversprechende quantitative Resultate erhalten.

kommt, zweitens bei Hinzuziehung gewisser „anomaler“ Grundannahmen die richtigen anomalen Zeemanspaltungen der Terme resultieren. Daß diese beiden Forderungen bei Heisenbergs Triplettatommodell gleichzeitig erfüllt sind, ein Hauptstützpunkt seiner Theorie, stellt sich jedoch als Ergebnis einer inkonsequenten Verwendung seiner Grundannahmen heraus (vgl. § 5).

Einer am Spektrum des Mangans [1]) und Chroms [2]) gewonnenen Vermutung von Heisenberg, daß die Vielfachheit, in die ein s-, p,- d-Term zerfällt, zunächst in der Reihe der ungeraden Zahlen ansteigt und erst, wenn eine gewisse maximale Vielfachheit erreicht ist, weiterhin permanent bleibt, folgt A. Sommerfeld [3]), indem er die eingangs erwähnte Quantenregel über die räumliche Orientierung von Elektronenbahnen an einer systematischen Beispielreihe erläutert. Freilich können die speziellen Anschauungen, in welchen Sommerfeld über die eingangs erwähnte Untersuchung hinausgeht, nicht als gelungen angesehen werden [4]).

§ 1. Wir stellen zunächst ein mit der Erfahrung übereinstimmendes Schema der komplexen Serienterme auf, bezeichnet durch Symbole n^r_{kj} und geordnet zu Multiplettsystemen (Tabelle 1). Die Termbezeichnung n^r_{kj} weicht von der üblichen ab, schließt sich aber an die neuerdings von Herrn Paschen gewählte an. Die Laufzahl n gibt (in der Bezeichnung von Bohrs n_k-Bahnen) die „Hauptquantenzahl“ des Terms an. k bedeutet die „azimutale“ Quantenzahl des Terms, nämlich $k = 1, 2, 3 \ldots$ bei den s-, p-, d-Termen, und gehorcht der Auswahlregel:

$$k \begin{matrix} \nearrow k+1 \\ \searrow k-1 \end{matrix} . \qquad (1)$$

j gibt die „innere Quantenzahl“ des Terms an, welche auch für die Zeemanaufspaltungs-Vielfachheit maßgebend ist, und für welche nach Sommerfeld die Auswahlregel gilt:

$$j \begin{matrix} \nearrow j+1 \\ \rightarrow j \\ \searrow j-1 \end{matrix} . \qquad (2)$$

Zusatz: $j = 0 \rightarrow j = 0$ verboten.

---

[1]) M. A. Catalan, Phil. Trans. London (A) **223**, 127, 99, 1922.

[2]) H. Gieseler, Ann. d. Phys. **69**, 147, 1922.

[3]) A. Sommerfeld, ebenda **70**, 32, 1923.

[4]) Die Aussage, es setze sich der Impuls des unangeregten Atoms (s-Termimpuls) mit dem Impuls der Anregung unter verschiedenen Neigungswinkeln vektoriell zusammen, dürfte modellmäßig nicht faßbar sein. Die formalen Aussagen über die Multiplettstruktur halten dem Vergleich mit der jetzt vorhandenen Erfahrung nicht stand.

r bezeichnet die (permanente) Vielfachheit des Multiplettsystems, nämlich $r = 1, 2, 3 \ldots$, wenn der Term zu einem Singulett-, Dublett-, Triplettsystem gehört. r genügt der Auswahlregel

$$r \rightarrow \begin{cases} \nearrow r+2 \\ \rightarrow r \\ \searrow r-2 \end{cases} \qquad (3)$$

Wegen ihres Zusammenhangs mit dem Quantenimpuls des **Atomrumpfes** bezeichnen wir r als „Rumpfquantenzahl“.

In der vorliegenden Untersuchung interessiert, entsprechend der **Prestonschen** Regel, nur die durch rkj festgelegte Termart, nicht die Laufzahl n.

Tabelle 1. Die Terme n_{kj}^{r}.

	Singuletts				Tripletts					Quintetts					
Ungerade Multipletts	n_{10}^{1}					n_{11}^{3}						n_{12}^{5}			
		n_{21}^{1}			n_{20}^{3}	n_{21}^{3}	n_{22}^{3}				n_{21}^{5}	n_{22}^{5}	n_{23}^{5}		
			n_{32}^{1}			n_{31}^{3}	n_{32}^{3}	n_{33}^{3}		n_{30}^{5}	n_{31}^{5}	n_{32}^{5}	n_{33}^{5}	n_{34}^{5}	
				n_{43}^{1}			n_{42}^{3}	n_{43}^{3}	n_{44}^{5}		n_{41}^{5}	n_{42}^{5}	n_{43}^{5}	n_{44}^{5}	n_{45}^{5}
	Dubletts				Quartetts					Sextetts					
Gerade Multipletts	n_{11}^{2}					n_{12}^{4}						n_{13}^{6}			
	n_{21}^{2}	n_{22}^{2}			n_{21}^{4}	n_{22}^{4}	n_{23}^{4}				n_{22}^{6}	n_{23}^{6}	n_{24}^{6}		
		n_{32}^{2}	n_{33}^{2}		n_{31}^{4}	n_{32}^{4}	n_{33}^{4}	n_{34}^{4}		n_{31}^{6}	n_{32}^{6}	n_{33}^{6}	n_{34}^{6}	n_{35}^{6}	
			n_{43}^{2}	n_{44}^{2}		n_{42}^{4}	n_{43}^{4}	n_{44}^{4}	n_{45}^{4}	n_{41}^{6}	n_{42}^{6}	n_{43}^{6}	n_{44}^{6}	n_{45}^{6}	n_{46}^{6}

Tabelle 2. Vergleich der alten und neuen Bezeichnungen.

nS	nP	nD	$n\mathfrak{s}$	$n\mathfrak{p}_1$	$n\mathfrak{p}_2$	$n\mathfrak{d}_1$	$n\mathfrak{d}_2$	ns	np_1	np_2	np_3	nd_1	nd_2	nd_3
n_{10}^{1}	n_{21}^{1}	n_{32}^{1}	n_{11}^{2}	n_{22}^{2}	n_{21}^{2}	n_{33}^{2}	n_{32}^{2}	n_{11}^{3}	n_{22}^{3}	n_{21}^{3}	n_{20}^{3}	n_{33}^{3}	n_{32}^{3}	n_{31}^{3}

Aufklärung über das in Tabelle 1 enthaltene Strukturschema der Multiplettsysteme, und zwar mit Einschluß der Intervallverhältnisse $\Delta\nu_{12} : \Delta\nu_{23} : \ldots$ benachbarter Terme $\nu_1 \nu_2 \nu_3 \ldots$ eines Multipletts und mit Einschluß der Zeemanaufspaltungen ergibt sich erst, wenn wir jeden Term statt durch rkj charakterisieren durch drei andere Zahlen RKJ, wie es in Tabelle 3 geschieht. (Alle s-, p-, d-...-Terme sind in Tabelle 3 bestimmt durch $K = 1/2, 3/2, 5/2 \ldots$, K ist also stets gleich $k - 1/2$. J dagegen ist bei den geraden Multipletts gleich j, bei den ungeraden gleich $j - 1/2$. R ist stets gleich $r/2$.) Die Vielfachheit der Terme, die ein Multiplett bilden, ist beschränkt durch

Tabelle 3.

$\Delta\nu$ / J / K	$=1:$ $\frac{1}{2}$	$2:$ $\frac{3}{2}$	$3:$ $\frac{5}{2}$	$4:$ $\frac{7}{2}$	$5:$ $\frac{9}{2}$	$6:$ $\frac{11}{2}$	$7:$ $\frac{13}{2}$	$\frac{15}{2}$	$=\frac{3}{2}:$ 1	$\frac{5}{2}:$ 2	$\frac{7}{2}:$ 3	$\frac{9}{2}:$ 4	$\frac{11}{2}:$ 5	$\frac{13}{2}:$ 6	$\frac{15}{2}:$ 7	8	$\Delta\nu$ / J / K
	Singuletts $R=\frac{1}{2}$								**Dubletts** $R=\frac{2}{2}$								
$\frac{1}{2}$	$\frac{0}{0}$								2								$\frac{1}{2}$
$\frac{3}{2}$		1							$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$							$\frac{3}{2}$
$\frac{5}{2}$			1							$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$						$\frac{5}{2}$
$\frac{7}{2}$				1							$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$					$\frac{7}{2}$
$\frac{9}{2}$					1							$\frac{8}{9}$	$\frac{10}{9}$				$\frac{9}{2}$
	Tripletts $R=\frac{3}{2}$								**Quartetts** $R=\frac{4}{2}$								
$\frac{1}{2}$		2								2							$\frac{1}{2}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$						$\frac{8}{3}$	$\frac{26}{15}$	$\frac{8}{5}$						$\frac{3}{2}$
$\frac{5}{2}$		$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$					0	$\frac{6}{5}$	$\frac{48}{35}$	$\frac{10}{7}$					$\frac{5}{2}$
$\frac{7}{2}$			$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{5}{4}$					$\frac{2}{5}$	$\frac{36}{35}$	$\frac{78}{63}$	$\frac{4}{3}$				$\frac{7}{2}$
$\frac{9}{2}$				$\frac{3}{4}$	$\frac{21}{20}$	$\frac{6}{5}$					$\frac{4}{7}$	$\frac{62}{63}$	$\frac{116}{99}$	$\frac{14}{11}$			$\frac{9}{2}$
	Quintetts $R=\frac{5}{2}$								**Sextetts** $R=\frac{6}{2}$								
$\frac{1}{2}$			2								2						$\frac{1}{2}$
$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$	$\frac{11}{6}$	$\frac{5}{3}$						$\frac{12}{5}$	$\frac{66}{35}$	$\frac{12}{7}$					$\frac{3}{2}$
$\frac{5}{2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$				$\frac{10}{3}$	$\frac{28}{15}$	$\frac{58}{35}$	$\frac{100}{63}$	$\frac{14}{9}$				$\frac{5}{2}$
$\frac{7}{2}$		0	1	$\frac{5}{4}$	$\frac{27}{20}$	$\frac{7}{5}$			$-\frac{2}{3}$	$\frac{16}{15}$	$\frac{46}{35}$	$\frac{88}{63}$	$\frac{142}{99}$	$\frac{16}{11}$			$\frac{7}{2}$
$\frac{9}{2}$			$\frac{1}{3}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{23}{20}$	$\frac{19}{15}$	$\frac{4}{3}$			0	$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$	$\frac{14}{11}$	$\frac{192}{143}$	$\frac{18}{13}$		$\frac{9}{2}$
	Septetts $R=\frac{7}{2}$								**Oktetts** $R=\frac{8}{2}$								
$\frac{1}{2}$				2								2					$\frac{1}{2}$
$\frac{3}{2}$			$\frac{7}{3}$	$\frac{23}{12}$	$\frac{7}{4}$						$\frac{16}{7}$	$\frac{122}{63}$	$\frac{16}{9}$				$\frac{3}{2}$
$\frac{5}{2}$		3	2	$\frac{7}{4}$	$\frac{33}{20}$	$\frac{8}{5}$				$\frac{14}{5}$	$\frac{72}{35}$	$\frac{38}{21}$	$\frac{56}{33}$	$\frac{18}{11}$			$\frac{5}{2}$
$\frac{7}{2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$		4	2	$\frac{12}{7}$	$\frac{34}{21}$	$\frac{52}{33}$	$\frac{222}{143}$	$\frac{20}{13}$		$\frac{7}{2}$
$\frac{9}{2}$		$-\frac{1}{2}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{13}{10}$	$\frac{41}{30}$	$\frac{59}{42}$	$\frac{10}{7}$	$-\frac{4}{3}$	$\frac{14}{15}$	$\frac{44}{35}$	$\frac{86}{63}$	$\frac{140}{99}$	$\frac{206}{143}$	$\frac{284}{195}$	$\frac{22}{15}$	$\frac{9}{2}$
K / J / $\Delta\nu$	$\frac{1}{2}$ $=1:$	$\frac{3}{2}$ $2:$	$\frac{5}{2}$ $3:$	$\frac{7}{2}$ $4:$	$\frac{9}{2}$ $5:$	$\frac{11}{2}$ $6:$	$\frac{13}{2}$ $7:$	$\frac{15}{2}$	1 $=\frac{3}{2}:$	2 $\frac{5}{2}:$	3 $\frac{7}{2}:$	4 $\frac{9}{2}:$	5 $\frac{11}{2}:$	6 $\frac{13}{2}:$	7 $\frac{15}{2}:$	8	K / J / $\Delta\nu$

die Bedingung für die in ganzzahligen Schritten aufeinanderfolgenden Zahlen J

$$|K-R|+\frac{1}{2}\leqq J\leqq|K+R|-\frac{1}{2}. \tag{4}$$

Diese Forderung gibt lückenlos das in Tabelle 1 und Tabelle 3 angeschriebene Schema der stufenweise zur permanenten Vielfachheit ansteigenden Multipletts wieder. Wir bezeichnen den Inhalt der Gleichung (4) mit den speziellen Zahlentripeln RKJ der Tabelle 3 als die Strukturregel der Multipletts. An die Stelle der Auswahlregeln (1), (2), (3) für k, r, j treten jetzt die Auswahlregeln

$$K \begin{array}{l}\nearrow K+1\\ \searrow K-1\end{array}, \tag{5}$$

$$R \begin{array}{l}\nearrow R+1\\ \rightarrow R\\ \searrow R-1\end{array}, \tag{6}$$

$$J \begin{array}{l}\nearrow J+1\\ \rightarrow J\\ \searrow J-1\end{array}. \tag{7}$$

Zusatz: $J=\frac{1}{2}\longrightarrow J=\frac{1}{2}$ verboten.

§ 2. In jede von einem Term besetzte Stelle der Tabelle 3 ist ein rationaler Bruch eingetragen, nämlich der anomale magnetische Aufspaltungsfaktor g des Terms. g ist dabei als Funktion von RKJ berechnet nach der Formel:

$$g=1+\frac{J^2-\frac{1}{4}+R^2-K^2}{2\left(J^2-\frac{1}{4}\right)}. \tag{8}$$

Die so berechneten g-Werte stimmen in allen bekannten Fällen exakt mit der Erfahrung überein[1]). Vergleiche die nachfolgende Untersuchung von E. Back über die magnetischen Typen des Mangans, ferner die des Chroms nach Frl. Gieseler (l. c.) aus Aufnahmen von S. Popow in Tübingen, vor allem die zusammenfassende Untersuchung von Back über die Zeemantypen der Dublett- und Triplettterme, Ann. d. Phys. **70**, 333, 1923.

[1]) Als mathematische Folge von (8) (9) ergibt sich das arithmetische Mittel aus den g-Werten eines Termmultipletts gleich 1 für diejenigen Termmultipletts, welche die permanente Vielfachheit besitzen ($K>R$), dagegen gleich 2 für die Termmultipletts kleinerer Vielfachheit ($K<R$). Für $K=R$, was nur bei ungeraden Systemen vorkommt, ist $g={}^3/_2$, abgesehen von dem magnetisch unzerspaltenen Term $J={}^1/_2$ mit $g=0/0$; der Mittelwert von g für $K=R$ bleibt also unbestimmt. Eine unmittelbare physikalische Bedeutung können wir in solchen Aussagen über Mittelwerte von g, entgegen Heisenbergs Ansicht, nicht erblicken. — Die Rungeschen Nenner der geraden Terme für $J=1$, 2, 3, ... sind allgemein 1.3, 3.5, 5.7, ..., die der ungeraden Terme für $J={}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2$, ... allgemein 0.1, 1.2, 2.3, ... (Verallgemeinerung von Sommerfelds „Zahlenmysterium“).



Als Beispiel liegt vor: $r = 1$ Hg, $r = 2$ Na; $r = 3$ Hg; $r = 4$ Mn, O^+; $r = 5$ Mn^+, O, Cr; $r = 6$ Mn; $r = 7$ Cr, Mn^+; $r = 8$ Mn.

Für die magnetischen Quantenzahlen m, welche die Aufspaltungskomponenten $m.g$ des Terms bestimmen und welche in ganzzahligen Abständen aufeinanderfolgen, gilt die Einschränkung:

$$-(J-\tfrac{1}{2}) \leqq m \leqq +(J-\tfrac{1}{2}). \tag{9}$$

Zusammen mit (8) bestimmt dann (9) die magnetischen Komponenten mg eines Spektralterms (IKJ). Nimmt man noch **Auswahl- und Polarisationsregel**

$$\left.\begin{array}{lll} m \longrightarrow m \pm 1 & (\sigma\text{-Komponenten}) \\ m \longrightarrow m & (\pi\text{-Komponenten}) \end{array}\right\} \tag{11}$$

hinzu, so erhält man die beobachteten Zeemantypen der Serienlinien[1]). Nimmt man die a. a. O. § 5 angegebene und modellmäßig begründete **Intensitätsregel** für die relative Stärke der Zeemankomponenten hinzu[2]), so erhält man die Zeemankomponenten auch in der richtigen relativen Intensität, wie sie sich in allen Zerlegungsbildern stets wiederfindet.

§ 3. Am Kopfe der Tabelle 3 sind **Verhältniszahlen** für die Schwingungszahlintervalle $\Delta\nu$ je zweier Nachbarterme eines Multipletts angeschrieben. Diese Zahlenverhältnisse machen jedoch keinen Anspruch auf exakte Gültigkeit, sondern stellen eine erste Näherung dar. Offenbar führen nur die Störungen erster Ordnung zu dieser $\Delta\nu$-Proportion, während die Störungen höherer Ordnung Abweichungen hervorbringen.

Nach Tabelle 3 ist das Intervall $\Delta\nu$ zwischen zwei Nachbartermen eines Multipletts proportional dem arithmetischen Mittel aus ihren Werten J. Für den Abstand zweier (auch nicht benachbarter) Terme J und J' gilt nach Tabelle 3 allgemein

$$\Delta\nu \text{ proportional } \tfrac{1}{2}(J^2 - J'^2). \tag{12}$$

Benutzt man wieder die Bezeichnungen der Tabelle 1, so gilt also bei den **geraden** Multipletts ($r = 2, 4, 6 \ldots$)

$$(n^r_{k1} - n^r_{k2}) : (n^r_{k2} - n^r_{k3}) : (n^r_{k3} - n^r_{k4}) \cdots = \tfrac{3}{2} : \tfrac{5}{2} : \tfrac{7}{2} : \cdots$$

bei den **ungeraden** Multipletts ($r = 1, 3, 5 \ldots$) (12')

$$(n^r_{k0} - n^r_{k1}) : (n^r_{k1} - n^r_{k2}) : (n^r_{k2} - n^r_{k3}) \cdots = 1 : 2 : 3 : \cdots$$

---

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **5**, 231, 1921.

[2]) Dieser § 5 der Untersuchung ist Sommerfeld unbekannt geblieben, als er zusammen mit Heisenberg ähnliche Resultate über die relative Intensität der Zeemankomponenten fand (ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922).

d. h. es gilt die Intervallregel (12): Gerade Multipletts haben halbzahlige (ungeradzahlige), ungerade Multipletts haben ganzzahlige (geradzahlige) Intervallproportionen.

Ein Beispiel für die näherungsweise Gültigkeit der Intervallregel (12) (12′) geben die bekannten Abstandsverhältnisse der Triplett-p-Terme 1 : 2. Besonders reichhaltige Beispiele gibt das Spektrum des Chroms auf Grund der Arbeit von Frl. Gieseler (l. c.). Wir stellen deren Bezeichnungen zunächst mit den oben (Tabelle 1) vorgeschlagenen zusammen:

		n^5_{12}						P_2					
	n^5_{21}	n^5_{22}	n^5_{23}				nd^{II}_1	nd^{II}_2	nd^{II}_3	(und s)			
n^5_{30}	n^5_{31}	n^5_{32}	n^5_{33}	n^5_{34}		np_0	np_1	np_2	np_3	np_4	(und p'	p''	p''')
	n^5_{41}	n^5_{42}	n^5_{43}	n^5_{44}	n^5_{45}		nd^I_1	nd^I_2	nd^I_3	nd^I_4	nd^I_5		

Für die Intervalle gelten bei diesem Quintettsystem folgende empirischen Proportionen:

Tabelle 4. Intervalle im Bogenspektrum des Cr.

$(n^5_{21}-n^5_{22})$: $(n^5_{22}-n^5_{23})$	=	163,7 : 240,1	=	2,0 : 3,0
„ „	=	52,5 : 60,5	=	2,6 : 3,0
„ „	=	61,2 : 72,5	=	2,5 : 3,0
„ „	=	5,68 : 8,41	=	2,0 : 3,0
$(n^5_{30}-n^5_{31})$: . . : $(n^5_{33}-n^5_{34})$	=	60,0 : 116,9 : 167,7 : 212,4	=	1,1 : 2,2 : 3,0 : 4,0
„ „	=	85,5 : 118,2 : 129,6 : 144,5	=	?
„ „	=	64,5 : 119,9 : 167,2 : 207,0	=	1,2 : 2,3 : 3,2 : 4,0
„ „	=	74,5 : 145,9 : 209,5 : 260,0	=	1,1 : 2,2 : 3,2 : 4,0
$(n^5_{41}-n^5_{42})$: . . . : $(n^5_{44}-n^5_{45})$	=	71,5 : 106,6 : 140,9 : 173,7	=	2,0 : 3,1 : 4,0 : 5,0
„ „	=	63,3 : 114,2 : 138,5 : 168,7	=	1,9 : 3,4 : 4,1 : 5,0

Die entsprechenden ungeraden Intervallproportionen finden sich beim Bogenspektrum des Mangans nach den Messungen von Catalan und Back (l. c.); hier treten zum Teil größere Abweichungen von der Intervallregel auf, zum Teil stimmt die als erste Näherung gedachte theoretische Formel (12′) überraschend exakt (vgl. die nachfolgende Untersuchung von E. Back).

Ein weiteres Beispiel für die Intervallregel geben die Terme des von Paschen entdeckten einfach ionisierten Aluminiums (Al^{II}). Dieses zeigt, wie das Bogenspektrum des Mg, ein Triplettermsystem, wobei in den niedrigsten Seriengliedern folgende Intervalle auftreten, welche, wie Heisenberg (l. c.) voraussagte, die Verhältnisse 1 : 2 bzw. 2 : 3 bzw. 3 : 4 haben sollten (Tab. 5):

Tabelle 5. Intervalle im ersten Funkenspektrum des Al.

$(3^3_{20}\quad {}^3_{21}) : (3^3_{21} - 3^3_{22})$	$=$ 61,4 : 125,5	$=$ 0,97 : 2,0		
$(4^3_{20} - 4^3_{21}) : (4^3_{21} - 4^3_{22})$	$=$ 14,17 : 29,18	$=$ 0,97 : 2,0		
$(5^3_{20} - 5^3_{21}) : (5^3_{21} - 5^3_{22})$	$=$ 5,70 : 12,86	$=$ 0,89 : 2,0	p-Terme	
$(6^3_{20} - 6^3_{21}) : (6^3_{21} - 6^3_{22})$	$=$ 3,10 : 6,77	$=$ 0,92 : 2,0		
$(3^3_{31} - 3^3_{32}) : (3^3_{32} - 3^3_{33})$	$=$ 0,88 : 1,15	$=$ 2,3 : 3,0	d-Terme	
$(4^3_{31} - 4^3_{32}) : (4^3_{32} - 4^3_{33})$	$=$ 0,31 : 0,53	$=$ 1,8 : 3,0		
$(4^3_{42} - 4^3_{43}) : (4^3_{43} - 4^3_{44})$	$=$ 2,09 : 2,83	$=$ 2,9 : 4,0		
$(5^3_{42} - 5^3_{43}) : (5^3_{43} - 5^3_{44})$	$=$ 5,32 : 6,97	$=$ 3,0 : 4,0		
$(6^3_{42} - 6^3_{43}) : (6^3_{43} - 6^3_{44})$	$=$ 17,63 : 22,82	$=$ 3,1 : 4,0		
$(7^3_{42} - 7^3_{43}) : (7^3_{43} - 7^3_{44})$	$=$ 25,07 : 33,03	$=$ 3,0 : 4,0		
$(8^3_{42} - 8^3_{43}) : (8^3_{43} - 8^3_{44})$	$=$ 7,08 : 10,75	$=$ 2,6 : 4,0	f-Terme	
$(9^3_{42} - 9^3_{43}) : (9^3_{43} - 9^3_{44})$	$=$ 2,42 : 3,28	$=$ 2,9 : 4,0		
$(10^3_{42} - 10^3_{43}) : (10^3_{43} - 10^3_{44})$	$=$ 1,09 : 1,33	$=$ 3,3 : 4,0		
$(11^3_{42} - 11^3_{43}) : (11^3_{43} - 11^3_{44})$	$=$ 0,39 : 0,66	$=$ 3,0 : 4,0		
$(12^3_{42} - 12^3_{43}) : (12^3_{43} - 12^3_{44})$	$=$ 0,33 : 0,53	$=$ 2,5 : 4,0		

Tabelle 6. Sauerstoffgruppen.

O^{I} Quintetterme

	$(p_1 s)$ $3^5_{12} - 3^5_{23}$		$(p_2 s)$ $3^5_{12} - 3^5_{22}$		$(p_3 s)$ $3^5_{12} - 3^5_{21}$
λ_L . . .	7 771,978		7 774,197		7 775,416
ν . . .	12 863,20	*3,68*	12 859,52	*2,0*	12 857,52
	$(p_1 s)$ $3^5_{12} - 4^5_{23}$		$(p_2 s)$ $3^5_{12} - 4^5_{22}$		$(p_3 s)$ $3^5_{12} - 4^5_{21}$
λ_L . . .	3 947,294		3 947,478		3 947,582
ν . . .	25 326,65	*1,18*	25 325,47	*0,67*	25 324,80
	$\frac{(0)\ (1)\ (2)\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7}{3}$		$\frac{(1)\ 5\ 6}{3}$ unscharf		$\frac{(0)\ (1)\ 3\ 4\ 5}{2}$

O^{II} Quartetterme

	$(p_3 s)$ $3^4_{21} - 4^4_{12}$		$(p_2 s)$ $3^4_{22} - 4^4_{12}$		$(p_1 s)$ $3^4_{23} - 4^4_{12}$
λ_L . . .	3 712,81		3 727,33		3 749,52
ν . . .	26 926,16	*104,93*	26 821,23	*158,69*	26 662,54
	$\frac{(1)\ 5\ 7}{3}$		π $3{,}704 \cdot 10^{-5}$ unscharf σ $17{,}45 \cdot 10^{-5}$ nicht aufgelöst		$\frac{(1)\ (3)\ 5\ 7\ 9\ 11}{5}$

Mit gütiger Erlaubnis von Herrn **Paschen** teilen wir ferner die Wellenlängen λ_L, Wellenzahlen ν, Intervalle $\Delta\nu$ und Zeemantypen einiger Triplettlinien mit, welche Herr **Paschen** im Bogenspektrum (O^{I}) und Funkenspektrum (O^{II}) des Sauerstoffs gefunden hat, und die nach

Ausweis ihrer magnetischen Termzerlegungen als Teile des Quintett- bzw. Quartettsystems zu gelten haben. Die Termintervalle sind folgende:

Tabelle 7. Intervalle im Spektrum des O.

$$O\,\text{I}\ \dots \left\{\begin{array}{l}(3^5_{21}-3^5_{22}):(3^5_{22}-3^5_{23}) = 2{,}0\ :\ 3{,}68 = 1{,}6:3{,}0\\ (4^5_{21}-4^5_{22}):(4^5_{22}-4^5_{23}) = 0{,}67:\ 1{,}18 = 1{,}7:3{,}0\end{array}\right\}\ \text{statt } 2:3$$

$$O\,\text{II}\ \dots \left\{(3^4_{21}-3^4_{22}):(3^4_{22}-3^4_{23}) = 104{,}93:158{,}69 = 3{,}3:5{,}0\right\}\ \text{statt } 3:5$$

geben also ein Beispiel für stärkere Abweichungen von der Intervallregel. Noch stärkere Abweichungen zeigen die Terme des Berylliums (vgl. Back l. c.). Auf die charakteristischen Abweichungen von der idealen Intervallregel hoffen wir demnächst zurückzukommen.

Die obigen Gesetzmäßigkeiten wurden zum Teil aus den Ergebnissen von H. Gieseler abstrahiert, besonders aber aus denen von E. Back (vgl. dessen nachfolgend mitgeteilte magnetische Untersuchung des Manganspektrums). Inzwischen hat Frl. Gieseler im Chrom neben den Quintettermen auch Septetterme analysiert.

II. Teil. Modellmäßige Betrachtungen.

Das magnetische Moment eines umlaufenden Elektrons und das resultierende magnetische Moment eines Elektronensystems hängt eng mit dem zugehörigen mechanischen Drehimpulsmoment zusammen. Daher hat man aus der modellmäßigen Deutung der Gesetzmäßigkeiten des Zeemaneffekts einerseits Aufschluß über Anzahl, Größe und Richtung der Drehimpulsvektoren der Elektronen zu suchen, welche sich zum resultierenden Drehimpulsvektor des Atoms zusammensetzen, andererseits Aufschluß über die funktionelle Beziehung zwischen mechanischem und magnetischem Moment der Elektronen. Wir bemerken im voraus, daß wir diesem Ziel, trotz der großen Einfachheit und formalen Symmetrie der im I. Teil (Tab. 3) behandelten Gesetzmäßigkeiten, nur in sehr unvollkommener Weise näher kommen und eher zu einer Aufzeigung der prinzipiellen Schwierigkeiten als zu ihrer Lösung gelangen.

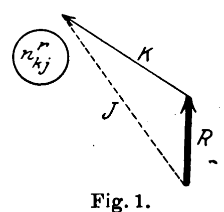


Fig. 1.

§ 4. Wir bilden zunächst die Vorstellung, die Zahlen R, K und J der Tabelle 3 seien die in Quanteneinheiten gemessenen mechanischen Drehimpulsmomente des Systems der Rumpfelektronen (R), des Leuchtelektrons (K) und der Resultante dieser beiden Impulsvektoren (J), vgl. Fig. 1. Wir wollen aber zur Vorsicht, besonders im Hinblick

auf die dabei auftretenden halben Quantenzahlen, die betreffenden Impulsmomente nur als „scheinbare" Drehimpulsmomente bezeichnen, von denen die wirklichen mechanischen Momente vielleicht abweichen. Auf Grund der Vorstellung von Fig. 1 wird zunächst die Struktur der Multipletts verständlich: Die Resultante J von R und K kann nur zwischen $|R+K|$ und $|R-K|$ liegen. Eigentlich erwartet man nun als Resultanten von R und K quantentheoretisch die Werte

$$|R+K|,\ |R+K|-1,\ |R+K|-2,\ \ldots\ |R-K|+1,\ |R-K| \quad (13)$$

An ihrer Stelle treten empirisch nach Tab. 3 die Zahlen

$$J = |R+K| - \frac{1}{2},\ |R+K| - \frac{3}{2},\ \ldots\ |R-K| + \frac{3}{2},\ |R-K| + \frac{1}{2} \quad (14)$$

auf, also die arithmetischen Mittelwerte aus den eigentlich zu erwartenden Resultanten (13). [In (14) steht ein Glied weniger als in (13).] Die Auffassung der Fig. 1 spezialisieren wir für die besonderen Zahlen R, K, J der Tabelle 3 und gelangen so zu den Figuren 2, welche somit als Sonderfälle der in der eingangs zitierten Arbeit des Verf. gezeichneten Figuren auftreten[1]). R ist in Fig. 2 als senkrechte stark ausgezogene Linie gezeichnet, K als geneigte Linie, J punktiert. Die Terme je eines Multipletts [R und K konstant, J die Werte (14) durchlaufend] sind zu je einer Figur zusammengefaßt. Am Ende der Resultante J ist die spektroskopische Termbezeichnung n^r_{kj} (vgl. Tabelle 1 und 2) angeschrieben. Dieses Bild führt gleichzeitig auch zur Intervallregel, die wir im I. Teil in der Form (12)

$$\Delta\nu = n^r_{kj} - n^r_{kj'},\ \text{proportional}\ \frac{1}{2}(J^2 - J'^2)$$

dargestellt hatten. Es ist nämlich in erster Näherung die Energie des Rumpfes R im Feld des Leuchtelektrons K proportional dem cos des Winkels (R, K), wobei im Dreieck R, K, J

$$\cos(RK) = \frac{J^2 - R^2 - K^2}{2RK}, \quad \cos(RJ) = \frac{J^2 + R^2 - K^2}{2RJ} \quad (14')$$

ist. Daher wird das Schwingungszahlenintervall $\Delta\nu = n^r_{kj} - n^r_{kj'}$ zweier Terme eines Multipletts (R und K konstant, J variabel)

$$\Delta\nu\ \text{proportional}\ \cos(RK) - \cos(RK)' = \frac{1}{2RK}(J^2 - J'^2), \quad (15)$$

wie es die Intervallregel (12) verlangt.

---

[1]) Zu den ähnlich aussehenden Figuren von Sommerfeld, l. c., vgl. Fußnote 4, S. 190.

Bei der Einstellung der Resultante J in einem äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}$ erwartet man als äquatoriale Impulskomponenten $m = J.\cos(J, \mathfrak{H})$ die Quantenzahlen

$$J, \quad J-1, \quad J-2, \quad \ldots \quad -(J-2), \quad -(J-1), \quad -J. \qquad (16)$$

Statt dessen treten nach Ausweis der empirischen Termzerlegung (9) die äquatorialen Quantenzahlen

$$m = J - \frac{1}{2}, \quad J - \frac{3}{2}, \quad \ldots \quad -\left(J - \frac{3}{2}\right), \quad -\left(J - \frac{1}{2}\right) \qquad (17)$$

auf, d. h. die arithmetischen Mittelwerte aus den eigentlich zu erwartenden Zahlen (16). [In (17) steht ein Glied weniger als in (16)].

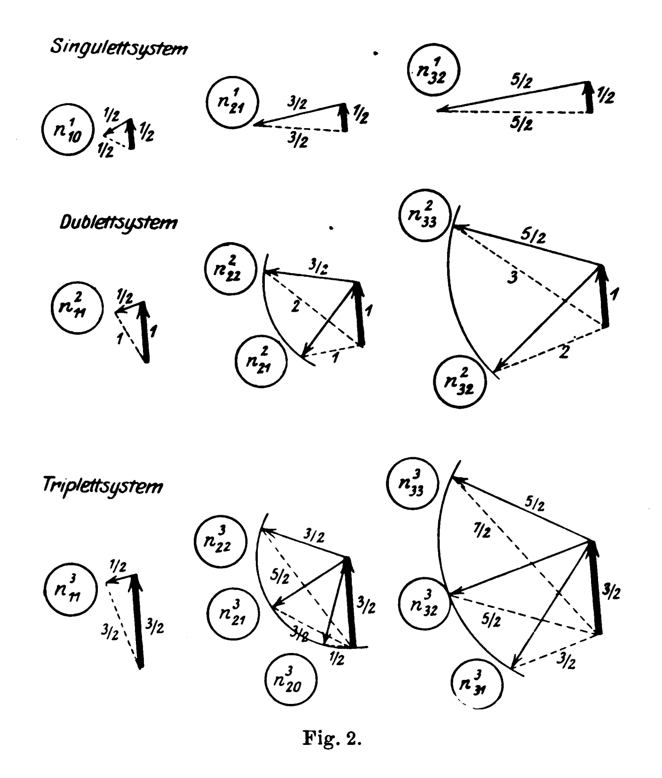


Fig. 2.

Eine Schwierigkeit entspringt aus dem empirischen Zusatz (7) zur Auswahlregel für J in der Form: $J = \frac{1}{2} \rightarrow J' = \frac{1}{2}$ ist verboten, an Stelle des erwarteten Zusatzverbotes $0 \rightarrow 0$. Würde man aus diesem Grunde aber etwa $J - \frac{1}{2}$ als Resultante ansehen, so würden

weder die Struktur noch die Intervallproportionen der Multipletts erklärbar sein. Letzterem Einwand entgeht man, wenn man statt J die Größen

$$\tilde{J} = \sqrt{J^2 - \frac{1}{4}} = \sqrt{\left(J + \frac{1}{2}\right)\left(J - \frac{1}{2}\right)} \tag{18}$$

als Resultanten von R und K anspricht, das sind also die geometrischen Mitten zwischen den eigentlich zu erwartenden Resultanten (13). In dem aus R, K und $\tilde{J}$ gebildeten Dreieck wird dann statt (14')

$$\cos(RK) = \frac{\tilde{J}^2 - R^2 - K^2}{2RK}, \quad \cos(R\tilde{J}) = \frac{\tilde{J}^2 + R^2 - K^2}{2\tilde{J}R}, \tag{18'}$$

also die Termdifferenz

$$\Delta\nu = n^r_{kj} - n^r_{kj'} \text{ proportional } \cos(\widetilde{RK}) - \cos(\widetilde{RK})' = \frac{1}{2RK}(\tilde{J}^2 - \tilde{J}'^2), \tag{19}$$

wobei wegen (18) $\tilde{J}^2 - \tilde{J}'^2 = J^2 - J'^2$ ist, so daß (19) ebenso wie (15) die empirische Intervallregel erklärt. Der empirische Zusatz zur Auswahlregel schreibt sich jetzt in der zu erwartenden Form:

$$\tilde{J} = 0 \longrightarrow \tilde{J}' = 0 \text{ ist verboten} \tag{20}$$

und die empirische g-Formel (8) erhält die Gestalt

$$g = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\tilde{J}^2 + R^2 - K^2}{\tilde{J}^2}, \tag{21}$$

welche durch (18') in die einfache Form

$$g = \frac{\tilde{J} + R\cos(R\tilde{J})}{\tilde{J}} \tag{21'}$$

übergeht, von der offenbar die Deutung des anomalen Atommagnetismus eine besonders einfache Beleuchtung erfährt. Trotz der formalen Vereinfachung, die zur Darstellung der empirischen Tatsachen durch Einführung von $\tilde{J}$ als Resultante der „scheinbaren“ Impulse R und K erreicht wird, erheben sich aber gegen diese Vorstellung Bedenken wegen der Irrationalität der Größen $\tilde{J}$ im Quantenmaß. Trotzdem glauben wir die vorigen Überlegungen mitteilen zu sollen, weil in ihnen, besonders in der Formulierung (21') für g, ein deutlicher Fingerzeig für die endgültige Lösung des Problems der anomalen Zeemanaufspaltung zu liegen scheint.

§ 5. Es möge jetzt eine Ableitung der g-Formel (21) (21') eingeschaltet werden auf Grund der Hypothese von Heisenberg, es existiere außer dem Leuchtelektron K und dem Rumpf R noch ein

zweiter Rumpf vom Impuls R'. Dieser soll die Eigenschaft haben, im Widerspruch zur Kreiselkinematik [nicht im Widerspruch zum Energie- und Impulssatz [1])] seine Drehachse stets in die Richtung der auf ihn wirkenden Kraftresultante einzustellen. Bei fehlendem bzw. sehr schwachem äußeren Feld $\mathfrak{H}$ wird sich R' dann parallel bzw. fast parallel zum Rumpfvektor R stellen, vgl. Fig. 3. Bei anwachsendem äußeren Feld wird R' allmählich in die Richtung $\mathfrak{H}$ hineingedreht und gibt so Anlaß zum Paschen-Backeffekt. Den zugehörigen magnetischen Aufspaltungsfaktor g bei schwachem äußeren Feld ($R \parallel R'$) berechnet Heisenberg auf folgende Weise: Als invariable Atomachse tritt die Resultante A von R' und J (J = Resultante von K und R) auf, und es ergibt sich dann (Fig. 3)

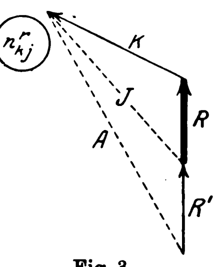


Fig. 3.

$$g = \frac{J \cos(JA) + R' \cos(R'A)}{J \cos(JA)}.$$

Bei richtiger Verwendung von Heisenbergs Grundannahme, daß auf R' kein resultierendes Drehmoment wirke, kann aber nicht A, sondern nur J als invariable Atomachse auftreten, wodurch dann die Formel

$$g = \frac{J \cos(JJ) + R' \cos(R'J)}{J \cos(JJ)} = \frac{J + R' \cos(R'J)}{J}$$

resultiert, welche mit der empirischen Formel (21') dann übereinstimmt, wenn man $\tilde{J}$ statt J als Resultante von R und K einführt und außerdem $R = R'$ annimmt.

Dieses Ergebnis spricht aber *gegen* Heisenbergs Grundvorstellungen. Denn indem hier der Rumpfimpuls R stets gleich dem Impuls R' sein soll, muß gleichzeitig mit R' auch R bei den verschiedenen Multiplettsystemen verschiedene Werte annehmen; z. B. müßte bei den von Back (l. c.) gefundenen Quartett-, Sextett- und Oktettermen des Mn-Bogenspektrums R gleichzeitig mit R' die Werte $\frac{4}{2}, \frac{6}{2}, \frac{8}{2}$ durchlaufen, eine äußerst unwahrscheinliche Vorstellung. Entscheidend *gegen* die Existenz eines besonderen Rumpfimpulses R' ist überdies, daß die aus der Kernladungszahl bekannte Zahl der Elektronen im Atom oder Ion gerade von den in K und R inbegriffenen Elektronen

[1]) A. Landé, Zur Theorie der anomalen Zeeman- und magnetomechanischen Effekte. ZS. f. Phys. **11**, 353, 1922.

erschöpft ist, wie man aus dem Auftreten spezieller Multiplettsysteme bei speziellen Atomen oder Ionen erkennt (vgl. S. 194 oben), so daß keine weiteren Rumpfelektronen R' zulässig sind, und Heisenbergs Theorie bereits in ihren Grundgedanken nicht aufrecht erhalten werden kann, trotz ihrer schönen Erfolge bei der Erklärung des Paschen-Backeffekts der Dubletterme.

§ 6. Es handelt sich also nunmehr darum, die Multiplettstruktur, die Anomalität ihrer Zeemaneffekte und deren Normalisierung im Paschen-Backeffekt zu verstehen ohne Hilfe eines zweiten Rumpfes R' allein aus dem Zusammenwirken der („scheinbaren") Impulse K und R. Einen Fingerzeig für die dabei mitspielenden Vorgänge liefert die Betrachtung der Figuren 2 vom Standpunkt des sukzessiven Aufbaues der Atome durch Einfangung von Elektronen. Nach diesen Figuren soll nämlich entsprechend Tabelle 3 der Grundterm des Dubletterm-systems die Resultante $J = 1$ haben, zustande kommend durch geneigte Stellung der Impulsvektoren $R = 1$ und $K = \frac{1}{2}$ gegeneinander.

Wird jetzt zur Bildung der Tripletterme ein weiteres Elektron eingefangen, so erwartet man für den Rumpf der Tripletterme denselben Impuls $R = 1$, der beim Grundterm des Dublettsystems als Resultante $J = 1$ auftrat. Statt dessen kommt beim Triplettsystem $R = \frac{3}{2}$ zum Vorschein, als seien die im Dublettgrundterm gegeneinander geneigten Impulse 1 und $\frac{1}{2}$ jetzt, unter dem Einfluß des Triplettleuchtelektrons, gleichgerichtet worden. (Entsprechendes gilt beim Übergang vom Grundterm eines beliebigen Multiplettsystems durch Einfangung eines weiteren Elektrons zum nächsthöheren Multiplett-system.) Wir möchten in diesem Gleichrichten der inneren Impuls-vektoren im Felde eines hinzutretenden äußeren Elektrons einen atomaren Paschen-Backeffekt erblicken. — Es erhebt sich nun die Frage, warum dieser atomare Paschen-Backeffekt in den schwächsten Feldern bereits total erreicht zu sein scheint, indem bei beliebig großem K des in der Einfangung begriffenen Außenelektrons das innere System bereits mit den Impulszahlen R der Tabelle 3 erscheint, während man statt dessen zwischen $R - \frac{1}{2}$ und R liegende Werte erwartet (im obigen Beispiel einen zwischen $\frac{3}{2}$ und 1 liegenden Impuls des Rumpfes im Triplettermzustande). Wir vermuten, daß in der Tat der Rumpf, entgegen den Figuren 2, nicht den (scheinbaren) Impuls R besitzt, sondern Werte, die zwischen $R - \frac{1}{2}$ und R liegen, und zwar

um so näher an $R-\frac{1}{2}$, je größer K ist, und um so näher an R, je kleiner K ist. Als Folge aus dieser Modifikation des Impulsvektorgerüstes würden die oben theoretisch abgeleiteten Intervallproportionen (12) unverändert im Einklang mit den empirischen bleiben, und die Struktur der Multipletts würde insofern dem Verständnis näher gebracht, als man bei großem K für die Resultante J nicht die in (13) angeschriebenen Werte, sondern wirklich die empirischen Werte (14) erwartet, indem bei großem K jetzt die Resultante zwischen $K+\left(R-\frac{1}{2}\right)$ und $K-\left(R-\frac{1}{2}\right)$ liegen sollte; bei fortschreitender Bindung (abnehmendes K) muß dann J quantentheoretisch ganzzahlig kleinere Werte annehmen, während gleichzeitig der Impuls des Rumpfes sich zunehmend der Grenze R nähert, so daß auch für alle kleineren K dann die empirische Strukturregel (14) zu erwarten wäre.

Bis jetzt haben wir zur Vorsicht R, K, J stets als „scheinbare" Impulse bezeichnet in dem Sinne, daß diese Impulsvektoren $\left(\text{bzw. } \tilde{J} \text{ statt } J \text{ und } R-\frac{1}{2} \text{ bis } R \text{ statt } R\right)$ für die geometrische Zusammensetzung des Impulsgerüstes und die Festlegung der invariablen Atomachse maßgebend sind, dabei aber vielleicht trotzdem nicht die Größe (wohl die Richtung) der wirklichen mechanischen Impulse angeben. Zu letzterer Vermutung führt vor allem die quantentheoretisch unzulässige Halbzahligkeit von R, K, J. Wir bemerkten nun bereits bei der Besprechung von Heisenbergs Theorie (siehe oben § 5), daß bei konsequenter Durchführung seiner Grundgedanken die Richtung der invariablen Atomachse keineswegs in Richtung der Resultante von R, K, R', sondern in Richtung der Resultante von R und K zeigen muß. Es ist daher angebracht, zu überlegen, auf welche Weise, auch ohne Benutzung eines Rumpfimpulses R', wirkliche mechanische Impulse r und k nur mit den scheinbaren Impulswerten R und K sich an der vektoriellen Zusammensetzung der invariablen Atomachsenrichtung beteiligen können. Wir machen dazu die Annahme, die auf den mechanischen Impuls r bzw. k ausgeübten Drehmomente $\mathfrak{D}_r$ bzw. $\mathfrak{D}_k$ führten zu Präzessionen dieser Impulsachsen, welche nicht durch die normalen Präzessionsfrequenzen

$$o_r = \frac{\mathfrak{D}_r}{r \sin(rj)} \quad \text{bzw.} \quad o_k = \frac{\mathfrak{D}_k}{k \sin(kj)} \tag{22}$$

(j = invariable Achsenrichtung) bestimmt sind, sondern überlagert sind von einer energie- und impulslosen Zusatzpräzession Δo und

Zusatzrotation $\Delta\omega$, im Widerspruch zur Kinematik, nicht im Widerspruch zum Energie- und Impulssatz[1]), so daß die resultierenden Präzessionsfrequenzen werden

$$(o + \Delta o)_r = \frac{\mathfrak{D}_r\, g_r}{r \sin(rj)} \quad \text{bzw.} \quad (o + \Delta o)_k = \frac{\mathfrak{D}_k \cdot g_k}{k . \sin(kj)} \tag{23}$$

unter Einführung gewisser für r und k charakteristischer Faktoren g_r und $g_k \neq 1$. Stammt das auf r und k wirkende Drehmoment von wechselseitigen Kräften zwischen ihnen, also $\mathfrak{D}_r = \mathfrak{D}_k$, so bestimmt sich die invariable Achsenrichtung j, um welche die Präzession $(o + \Delta o)_r = (o + \Delta o)_k$ stattfindet, nach (23) aus der Gleichung

$$\frac{g_r}{r \sin(rj)} = \frac{g_k}{k \sin(kj)},$$

welche aussagt: Die Richtung der invariablen Achse wird nicht durch vektorielle Zusammensetzung der mechanischen Impulse r und k gefunden, sondern durch Zusammensetzung der „scheinbaren" Impulse

$$R = \frac{r}{g_r} \quad \text{und} \quad K = \frac{k}{g_k}. \tag{24}$$

Nennt man $J \| j$ deren Resultante, also $J = \sqrt{K^2 + R^2 + 2RK\cos(RK)}$, so wird

$$\left.\begin{aligned} dJ &= \frac{RK}{J}\, d(\cos RK) = R\,\frac{\sin(RJ)}{\sin(RK)} \cdot d(\cos RK) \\ &= \mathfrak{H}_i\, r_m\, d(\cos RK) : \frac{\mathfrak{H}_i\, r_m \sin(RK)}{R \sin(RJ)} = dE : (o + \Delta o), \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

falls dabei

$$E = \mathfrak{H}_i\, r_m \cos RK \quad \text{und} \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{H}_i\, r_m \sin RK \tag{26}$$

die magnetische Energie und das Drehmoment auf r im Felde $\mathfrak{H}_i$ von k angibt und r_m das magnetische Moment des Impulses r bedeutet. Da r_m in Gl. (26) herausfällt, ist über die Größe dieses magnetischen Momentes r_m im Verhältnis zum mechanischen Impulsmoment nichts vorausgesetzt und nichts zu folgern. Integration von (25) gibt

$$\int dJ = \int \frac{dE}{(o + \Delta o)},$$

d. h. es ist nach Bohrs Quantelungsprinzip die Resultante J der „scheinbaren" Impulse R und K zu quanteln, J darf demnach nur in

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. 11, 353, 1922.

ganzen Quantenschritten zunehmen (wie es in den Figuren 2 gemäß Tabelle 3 geschieht).

Eine geordnete und widerspruchslose Erklärung der im I. Teil gefundenen Gesetzmäßigkeiten ist in diesem II. Teil nicht erreicht worden; immerhin glaubten wir diese Betrachtungen nicht zurückhalten zu sollen, weil sie wohl besonders deutlich zeigen, an welchen Punkten neue Wege zur befriedigenden Lösung der Schwierigkeiten in der Theorie des Zeemaneffekts beschritten werden müssen.

Herrn Kollegen Back möchte ich für die liebenswürdige Überlassung seiner experimentellen Ergebnisse und seine wertvolle Beratung bei der Sicherstellung obiger Gesetzmäßigkeiten auch an dieser Stelle vielmals danken.



Der Zeemaneffekt des Bogen- und Funkenspektrums von Mangan. I.

Von **E. Back** in Tübingen.

Mit zwölf Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1923.)

Die magnetische Zerlegung des Manganspektrums ist in mehreren Untersuchungen [1]) behandelt worden; die Wiederaufnahme des gleichen Gegenstandes wird dadurch gerechtfertigt, daß inzwischen neue spektraltheoretische Gesichtspunkte aufgefunden wurden, die den früheren Beobachtern nicht zu Gebote standen, und daß Verf. experimentelle Hilfsmittel zur Verfügung hatte, die denen der früheren Beobachter überlegen sein dürften. Die neuen Gesichtspunkte sind hauptsächlich gegeben in der tiefdringenden Analyse des Mn-Spektrums durch Herrn Catalán [2]), die den Bau dieses Spektrums weitgehend aufgeklärt hat, ferner durch die Einfügung dieser Ergebnisse in das von Herrn Sommerfeld entwickelte, bei den Alkalien und Erdalkalien bewährte und nunmehr erweiterte System der inneren Quantenzahlen durch Herrn Sommerfeld [3]) und schließlich durch die erfolgreiche Anwendung der Landéschen Theorie des Zeemaneffekts auf das magnetisch zerlegte Spektrum des dem Mn im periodischen System vorangehenden Chrom durch Frl. H. Gieseler [4]). Die neuen experimentellen Hilfsmittel sind im wesentlichen die in einem früheren Aufsatze des Verfassers [5]) beschriebenen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, dem von Herrn Catalán aufgestellten Termsystem des Mn-Bogen- und Funkenspektrums möglichst vollständig das zugeordnete System der magnetischen Termaufspaltungen an die Seite zu setzen. Die Untersuchung des Verf. geht hierbei zum Teil über das System von Herrn Catalán hinaus, zum Teil bleibt sie dahinter zurück; der vorliegende Teil I beschränkt sich auf die Grundglieder der wichtigsten Liniengruppen. Die Darstellung schließt sich in ihrem Gang der von Herrn Catalán

---

[1]) Vgl. die Literaturzusammenstellung im „Anhang" zu diesem Aufsatz, Ziff. 2.

[2]) M. A. Catalán, Series and other regularities in the spectrum of manganese. Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **223**, 127 ff., 1922. Das Hilfsmittel des Zeemaneffekts wird von Herrn Catalán nicht angewendet.

[3]) A. Sommerfeld, Über die Deutung verwickelter Spektren usw. Ann. d. Phys. **70**, 32 ff., 1923.

[4]) H Gieseler, Serienzusammenhänge im Bogenspektrum des Cr. Ann. d. Phys. **69**, 147 ff., 1922.

[5]) Zur Kenntnis des Zeemaneffekts. Ann. d. Phys. **70**, 333 ff. 1923.

an; ein nicht unwesentlicher Teil der Einzelergebnisse des vorliegenden Aufsatzes hat der in diesem Heft vorangehenden Arbeit von Herrn Landé für die Entwicklung des allgemeinen Systems der magnetischen Termaufspaltungen als experimentelle Grundlage gedient, im folgenden wird fortlaufend auf diese Arbeit von Herrn Landé, insbesondere deren Tabelle 3[1]) Bezug genommen.

Experimentelles. Einer erneuten experimentellen Untersuchung des Mn-Spektrums im Magnetfeld kamen die Bestrebungen zugute, die Verf. schon früher[2]) im Hinblick auf Verbesserung der Technik des Zeemaneffekts sich angelegen sein ließ, vermöge deren die Zahl der untersuchten Mn-Linien gegenüber den älteren Untersuchungen beträchtlich vermehrt und insbesondere weitgehende Aufdeckung magnetischer Feinstrukturen und Steigerung der Meßgenauigkeit erreicht werden konnte. Die technischen Hilfsmittel sind in der vorliegenden Untersuchung im allgemeinen die gleichen wie dort: als Spektralapparat diente die große Gitteraufstellung des Tübinger Instituts mit ortsfestem Spalt, Gitter und Plattenhalter (Rowlandsches Konkavgitter größter Art von 6,32 m Krümmungsradius), zur Erzeugung des Magnetfeldes ein Weissscher Magnet mit Wasserkühlung, der bei beliebig langer Expositionsdauer konstante Feldstärke (im vorliegenden Fall $H \sim 37$ kG) liefert; als Lichtquelle eine Vakuumbogenlampe nach Konstruktion des Verf. mit Wolframzündstift als Abreißkathode. Anode war reines Mangan (metallic. fus. Merck). Dieses bedurfte, um einen lichtstarken ruhig stehenden Bogen zu ergeben, einer Vorbehandlung durch Pulverisieren, Durchkneten mit Salpetersäure und Quecksilber, Pressen und Ausglühen. Das angedeutete, nach vielfältigen Versuchen allein brauchbar gefundene Verfahren ergibt ein lichtstarkes und verunreinigungsfreies Mn-Spektrum, und zwar im Magnetfeld bei einer Bogenspannung von ~ 150 Volt gleichmäßig stark entwickelt Bogen- und Funkenspektrum, ohne Magnetfeld ganz überwiegend Bogenspektrum. Die Expositionsdauern wechselten von 20 Minuten bis zu zwei Stunden. Die Definition der Linien im Vakuum (Wasserstoffüllung der Lampe von etwa 1 cm Hg-Druck) ist so, daß im Wellenlängenbereich bis etwa $\lambda_{min} = 3500$ Å.-E. bei nicht ausgesprochen diffusen Linien magnetische Feinstrukturen vom Komponentenabstand $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} = a/10$ bis $a/8$ ($a =$ Rungesche Zahl)

[1]) Termstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts. ZS. f. Phys. **15**, 192 (dieses Heft), 1923. Tab. 3 ist außerdem nochmals im „Anhang" zum vorliegenden Aufsatz, Ziff. 1 abgedruckt.

[2]) l. c., S. 337 ff.

noch getrennt werden; Komponentenabstände $< a/10$ werden nicht mehr getrennt [1]).

Messung und Berechnung. Eindeutige Bestimmung der Termaufspaltung eines Zeemantypus setzt ein richtiges Meßverfahren voraus; dazu müssen die zu messenden Typen im Plattenbild vollständig, d. h. die wahre Gesamtkomponentenzahl muß unzweideutig erkennbar, die im Abschnitt „Berechnungsverfahren“ gekennzeichneten „Typenmaße“ (die Größen e und f, siehe unten) müssen mit ausreichender Genauigkeit meßbar, und das Messungsergebnis muß auf vollkommene Symmetrie des Typus extrapoliert sein. Letzteres ist notwendig, weil die Mehrzahl aller Zeemantypen unsymmetrisch ist; genau symmetrisch sind nur die normalen Tripletts, die größere oder geringere Unsymmetrie aller anomalen Typen hinsichtlich Komponentenlage und Intensität hat ihren Grund darin, daß die Anomalien an das Auftreten von Linienmultiplizitäten geknüpft sind; der Grad der Unsymmetrie nimmt mit abnehmender gegenseitiger Entfernung $\delta\nu$ der zusammengehörigen

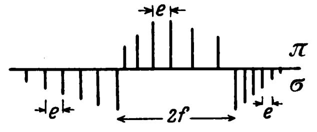


Fig. 1. Wachsende λ →.

Linien zu (beginnender magnetischer Verwandlungseffekt). Die rechnerische Ausgleichung der Messung bezweckt Extrapolation auf die Feldstärke $H \sim 0$, bei der die Unsymmetrie verschwinden würde. Beispiel: Fig. 1 gibt in Übertreibung den unsymmetrisch gestörten Typus der Mn-Linie 4030,760 Å.-E. wieder [2]). Die Linie gehört zu einem Triplett, Störungsursache ist die zweite Linie dieses Tripletts 4033,074 Å.-E. Die Typenmaße sind e („Stufenweite“) und f („Spannweite“); e würde bei ∞ großem $\delta\nu$ der beiden Nachbarlinien bzw. bei $H \sim 0$ im ganzen Typus dasselbe sein. In Wirklichkeit schwankt e um den richtigen Wert so, daß es in der langwelligen σ-Gruppe [3]),

[1]) Von der Wiedergabe von Vergrößerungen wurde mit Rücksicht auf die derzeitige Schwierigkeit der Vervielfältigung abgesehen. Verf. stellt Originalvergrößerungen auf Wunsch gern zur Verfügung.

[2]) S. 221.

[3]) π- bzw. σ-Komponenten sind solche, deren Lichtvektor $\parallel$ bzw. $\perp$ den magnetischen Kraftlinien schwingt. In der quantitativen Schreibweise der Zeemantypen sind die π-Komponenten durch Einklammerung, außerdem die in jedem Typus stärkste π- und σ-Komponente durch Fettdruck hervorgehoben. Also schreibt man beispielsweise den Typus $p_1 s$ (z. B. 5461 Hg) quantitativ einschließlich Intensitätsverlauf: $\pm \frac{(\mathbf{0})\ (1)\ \mathbf{2}\ 3\ 4}{2}$ oder $\pm |(\mathbf{0})\ (1)\ \mathbf{2}\ 3\ 4| : 2$ oder in Dezimalbruchform $(\mathbf{0{,}0})\ (0{,}5)\ \mathbf{1{,}0}\ 1{,}5\ 2{,}0$.

die der zweiten Linie des Tripletts zugewendet ist, zu klein, in der abgewandten σ-Gruppe zu groß und in der π-Gruppe in der zugewandten Hälfte zu groß, in der abgewandten zu klein ist; außerdem ist die π-Gruppe als Ganzes nach kleinen λ abgedrängt [1]). Man gleicht symmetrisch aus durch Mittelung von der Mitte aus über die π-Gruppe für sich und die beiden σ-Gruppen zusammen, man nimmt also das Mittel aus den Komponenten [2]) (Fig. 1):

$$\left.\begin{matrix} 12-7 \\ 11-8 \\ 10-9 \end{matrix}\right\} (\pi) \quad \text{und andererseits:} \quad \left.\begin{matrix} 14-5-2f \\ 15-4-2f \\ 16-3-2f \\ 17-2-2f \\ 18-1-2f \end{matrix}\right\} (\sigma).$$

Dies gibt einen Wert für e_σ und e_π, die zu einem Gesamtmittel $\bar{e}$ vereinigt werden, falls eine merkliche Abweichung zwischen beiden besteht. Aus e und f und der beobachteten Komponentenzahl berechnet man den symmetrisch ausgeglichenen Typus in Einheiten [3]) von $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}$ norm. Im vorliegenden Beispiel ergibt er sich zu: $\pm |(1)\,(3)\,(5)\,7\;9\;11\;13\;15\;17| : 7$ mit einem Fehler von 0,6 Proz., um den der beobachtete Wert gegenüber der angegebenen Rungeschen Bruchreihe zu klein ist. Aus dieser Bruchreihe läßt sich die Termaufspaltung berechnen, und zwar mit der gleichen Genauigkeit, mit der die Umrechnung der beobachteten Typenmaße e und f in den Rungeschen Bruch $^2/_7$ bzw. $^7/_7$ erfolgt ist.

Diese Umrechnung ist infolge der Meß- und Ausgleichsfehler und infolge des Umstands, daß die symmetrische Ausgleichung eines gestörten Typus nur einen verbesserten Mittelwert, nicht aber genau den idealen ungestörten Typus liefern kann, mit einer Unsicherheit behaftet, die bei den oft vorkommenden Brüchen mit großen Nennern geradezu zu einer Willkür in der Wahl des Nenners führen kann (man denke etwa an die Unterscheidung von Brüchen wie $^{19}/_{20}$ und $^{20}/_{21}$, die nur um 0,25 Proz. differieren). Gelegentliche falsche Wahl eines Rungeschen Nenners schließt aber die Aufdeckung des

---

1) Vgl. den Aufsatz des Verf., l. c., S. 29 und Bild 3 der Tafel der Vergrößerungen ebenda.

2) Die Komponenten des Typus der Fig. 1 sind von links nach rechts durchlaufend mit den Ziffern 1 bis 18 numeriert zu denken.

3) Für die Berechnung von H ist der Zahlenwert

$$a = \frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\ \text{norm.} = 4{,}698 \,.\, 10^{-5}\ \text{cm}^{-1}\ \text{Gauß}^{-1}$$

zugrunde gelegt, die Messung der Mn-Linien im Magnetfeld ist an das Zn-Triplett 4810; 4722; 4680 Å.-E. angeschlossen.

gesetzmäßigen Zusammenhangs der Nenner innerhalb eines Spektrums gänzlich aus. Besser und im folgenden durchgängig befolgt ist ein Verfahren, das Verf. dem Vorschlag von Herrn Landé dankt: das ausgeglichene Messungsergebnis eines Zeemantypus wird überhaupt nicht in die Form eines Rungeschen Bruches gebracht, sondern in die einer Dezimalbruchreihe der unmittelbar durch die Messung gefundenen, also noch mit den Meß- und Ausgleichfehlern behafteten Werte $\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H . a}$. Im vorliegenden Beispiel ist diese Dezimalbruchreihe: (**0,142**) (0,426) (0,710) **0,994** 1,278 1,562 1,846 2,130 2,414$\times a$. Aus dieser Reihe wird die Termzerlegung ebenfalls in Form eines Dezimalbruchs abgeleitet; dies ergibt im vorliegenden Fall für den einen Term den Aufspaltungsfaktor $g = 1{,}704$, für den anderen $g = 1{,}988$. Jetzt erst verwandelt man diese beiden Dezimalbrüche in einen Rungeschen Bruch, hier ohne Zweifel $g = 1{,}704 \sim {}^{12}/_{7}$ (nämlich $= 1{,}714$), bzw. $g = 1{,}988 \sim {}^{2}/_{1}$. Aus den Brüchen ${}^{12}/_{7}$ und ${}^{2}/_{1}$ stellt man nach Herrn Landés Regeln nunmehr den Zeemantypus in Form eines Rungeschen Bruches und der diesem entsprechenden Dezimalbruchreihe auf und vergleicht letztere mit der aus der Beobachtung unmittelbar abgeleiteten. Im gewählten Beispiel ist die berechnete Dezimalbruchreihe: (**0,143**) (0,429) (0,715) **1,000** 1,287 1,573 1,862 2,145 2,434, die aufs beste mit der beobachteten übereinstimmt. Diese Methode der Typendarstellung in Dezimalbruchform und Auswertung der Aufspaltungsfaktoren g als Dezimalbruch aus der Dezimalbruchreihe hat den Vorteil, daß bei häufigerem Auftreten derselben Termaufspaltung g innerhalb eines Spektrums eine Häufung von Werten um den richtigen (in diesem Falle $g = 1{,}714$ bzw. 2,0) auftritt, die eine sicherere Bestimmung des Rungeschen Nenners bzw. Termnenners erlaubt, als jede Einzelmessung. Die etwa vorhandene Gleichheit von Termaufspaltungen verschiedener Linien in den gleichen oder in verschiedenen Spektren läßt sich überdies so sofort erkennen. Die im folgenden erreichte Meßgenauigkeit ermöglicht im allgemeinen eine Bestimmung der Termaufspaltungsgrößen g mit einem Fehler $\varDelta < 0{,}5$ Proz., häufig einem noch wesentlich kleineren, nur ausnahmsweise ist diese Fehlergrenze überschritten.

Berechnungsverfahren. Die Berechnung der Termaufspaltung eines vollständig und richtig ausgewerteten Zeemantypus ist mit Hilfe der von Herrn Landé angegebenen Regeln immer möglich und besteht in der Auflösung zweier linearer Gleichungen mit zwei Unbekannten. Die Regeln für den quantitativen Aufbau der Zeemantypen sind in Herrn Landés nachstehend wiederholter Tabelle der

magnetischen Termaufspaltung der Dublett- und Tripletterme[1]) vollständig enthalten:

Tabelle 1.

Dubletterme.							Tripletterme.							
	g	k	$j \diagdown m$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{3}{2}$	$\pm\frac{5}{2}$		g	k	$j \diagdown m$	0	± 1	± 2	± 3
$\mathfrak{s}$	$\frac{2}{1}$	1	1	± 1	—	—	s	$\frac{2}{1}$	1	1	0	$\pm\frac{2}{1}$	—	—
$\mathfrak{p}_1$	$\frac{4}{3}$	2	2	$\pm\frac{2}{3}$	$\pm\frac{6}{3}$	—	p_1	$\frac{3}{2}$	2	2	0	$\pm\frac{3}{2}$	$\pm\frac{6}{2}$	—
$\mathfrak{p}_2$	$\frac{2}{3}$	2	1	$\pm\frac{1}{3}$	—	—	p_2	$\frac{3}{2}$	2	1	0	$\pm\frac{3}{2}$	—	—
—	—	—	—	—	—	—	p_3	$\frac{0}{0}$	2	0	0	—	—	—
$\mathfrak{d}_1$	$\frac{6}{5}$	3	3	$\pm\frac{3}{5}$	$\pm\frac{9}{5}$	$\pm\frac{15}{5}$	d_1	$\frac{4}{3}$	3	3	0	$\pm\frac{4}{3}$	$\pm\frac{8}{3}$	$\pm\frac{12}{3}$
$\mathfrak{d}_2$	$\frac{4}{5}$	3	2	$\pm\frac{2}{5}$	$\pm\frac{6}{5}$	—	d_2	$\frac{7}{6}$	3	2	0	$\pm\frac{7}{6}$	$\pm\frac{14}{6}$	—
—	—	—	—	—	—	—	d_3	$\frac{1}{2}$	3	1	0	$\pm\frac{1}{2}$	—	—

Es ist: $g =$ Termaufspaltungsfaktor, $k =$ azimutale Quantenzahl, $j =$ innere Quantenzahl.

Es gilt: $m = {}^1/_2, {}^3/_2 \ldots j - {}^1/_2$ für Dubletts; $m = 0, 1, 2 \ldots j$ für Tripletts.

Der Typus einer Termkombination, z. B. sp_1, wird gebildet, indem man die $m.g$-Reihen der Terme s und p_1 untereinandersetzt:

$$
\begin{array}{llllll}
s: & & -{}^2/_1 & 0 & +{}^2/_1 & \\
 & \swarrow & \downarrow \;\times & \downarrow \;\times & \downarrow & \searrow \\
p_1: & -{}^6/_2 & -{}^3/_2 & 0 & +{}^3/_2 & +{}^6/_2
\end{array}
$$

Subtraktion nach den senkrechten Pfeilen liefert die π-Komponenten, Subtraktion nach den Schrägpfeilen die σ-Komponenten. So kommt als Typus: $\pm \frac{(0)\,(1)\,2\,3\,4}{2}$. Kennzeichen für Dublettypen[2]) ist das Fortschreiten der quantitativen Stufenfolge der π-Komponenten nach

---

[1]) A. Landé, l. c., S. 236 (11″), (12′) und Tabelle 2.

[2]) Mit Rücksicht auf das Folgende schreiben wir allgemeiner statt Dublett: **geradzahlige** Multiplizitäten (nämlich Dublett, Quartett, Sextett, Oktett ...), statt Triplett: **ungeradzahlige** Multiplizitäten (nämlich Singlett, Triplett, Quintett, Sextett ...). Die zu bestimmenden zunächst unbekannten Terme eines Zeemantypus werden mit x und y bezeichnet und entsprechend ihre Bestimmungsgrößen mit $j_x, j_y; g_x, g_y$.

der Reihe 1, 3, 5 ..., für Triplettypen nach der Reihe 0, 1, 2, 3 ... Der Intensitätsverlauf wird ausnahmslos und vollkommen durch folgende zwei gleichfalls von Herrn Landé angegebene Regeln [1]) beherrscht:

1. Ist $j_x \neq j_y$, so sind die in der Bildmitte liegenden π-Komponenten und die durch den Pfeil am Rande des Schemas dargestellten σ-Komponenten die stärksten [2]).

2. Ist $j_x = j_y$, so sind die äußeren π-Komponenten des Aufspaltungsbildes und die durch Schrägpfeile in der Mitte des Schemas dargestellten σ-Komponenten die stärksten.

2a. Bei den ungeradzahligen Multiplizitäten haben im Falle $j_x = j_y$ die π-Komponenten in der Bildmitte (Nullage) die Intensität Null.

Grundtypen: Durch obige Regeln wird die Gesamtheit aller überhaupt möglichen Zeemantypen hinsichtlich der Symmetrieverhältnisse und des Intensitätsverlaufs auf wenige immer wiederkehrende Grundtypen eingeschränkt. Jeder Zeemantypus unterscheidet sich von seinem zugeordneten Grundtypus nur durch Komponentenzahl und Aufspaltungsmaßstab.

Die Grundtypen ergeben sich aus gewissen Größenbeziehungen, die zwischen den Termbestimmungsgrößen g_x, g_y einerseits und j_x, j_y andererseits gleichzeitig bestehen („Doppelrelationen", im Kopf der Tab. 2 und 3 angegeben). Es sind zwei Hauptfälle (A und B) zu unterscheiden:

A. $j_x \neq j_y$. Drei Doppelrelationen: A^1, A^2, A^3. (Tab. 2.)

Allgemeine Charakteristik: einfach symmetrischer Intensitätsverlauf. Die Termbestimmungsgrößen $g_{x,y}$ und $j_{x,y}$ und die Typenmaße e und f hängen zusammen durch:

$$\begin{cases} g_x - g_y = \pm e \\ j_x \cdot g_x - j_y \cdot g_y = \pm f \text{ (Schrägpfeil am Rand).} \end{cases}$$

B. $j_x = j_y$. Zwei Doppelrelationen: $B^{1,2}$ und B^3. (Tab. 3.)

Allgemeine Charakteristik: Intensitätsverlauf für die π-Gruppe einfach symmetrisch, für die beiden σ-Gruppen zweifach symmetrisch. Die Termbestimmungsgrößen g und j und die Typenmaße e und f hängen zusammen durch die Beziehungen α (ungeradzahlige) und β (geradzahlige Multiplizitäten):

$$\alpha \begin{cases} g_x - g_y = \pm e = \pm (f_2 - f_1) \\ g_x = f_1 \text{ (Schrägpfeile in der Mitte)} \\ g_y = f_2 \quad \text{„ \quad „ \quad „ \quad „} \end{cases}$$

$$\beta \begin{cases} g_x - g_y = \pm e \\ {}^1/_2\, g_x + {}^1/_2\, g_y = \pm f \text{ (Schrägpfeile in der Mitte)} \end{cases}$$

---

[1]) l. c., S. 236 u. 240.

[2]) Dieser Fall liegt im vorhin gewählten Beispiel sp_1 vor; dementsprechend sind im Typus $\frac{\mathbf{(0)}\ (1)\ \mathbf{2}\ 3\ 4}{2}$ die Komponenten (0) und 2 als die stärksten π- und σ-Komponenten durch Fettdruck hervorgehoben.

Tabelle 2 (Fig. 2 bis 7).

	A^1	A^2	A^3 (Grenzfall)
Doppelrelation	$\begin{cases} j_x > j_y \\ g_x < g_y \end{cases}$ [1]	$\begin{cases} j_x > j_y \\ g_x > g_y \end{cases}$	$\begin{cases} j_x > j_y \\ g_x = g_y \end{cases}$
Beispiel für ungeradzahlige Multiplizitäten	x: $\pm\ 0\ \ ^4/_2\ \ ^8/_2$ y: $\pm\ 0\ \ ^5/_2$ Tp: $\pm(\mathbf{0})\ (^1/_2)\ \mathbf{^3/_2}\ ^4/_2\ ^5/_2$ π, σ; 2f; (A_u^1)	x: $\pm\ 0\ \ ^4/_2\ \ ^8/_2$ y: $\pm\ 0\ \ ^3/_2$ Tp: $\pm(\mathbf{0})\ (^1/_2)\ ^3/_2\ ^4/_2\ \mathbf{^5/_2}$ 2f; (A_u^2)	x: $\pm\ 0\ \ ^4/_2\ \ ^8/_2$ y: $\pm\ 0\ \ ^4/_2$ Tp: $\pm(0)\ ^4/_2$ (A_u^3)
Beispiel für geradzahlige Multiplizitäten	x: $\pm\ ^5/_3\ \ ^{15}/_3\ \ ^{25}/_3$ y: $\pm\ ^6/_3\ \ ^{18}/_3$ Tp: $\pm(\mathbf{^1/_3})\ (^3/_3)\ \mathbf{^7/_3}\ ^9/_3\ ^{11}/_3\ ^{13}/_3$ 2f; (A_g^1)	x: $\pm\ ^5/_3\ \ ^{15}/_3\ \ ^{25}/_3$ y: $\pm\ ^4/2\ \ ^{12}/_3$ Tp: $\pm(\mathbf{^1/_3})\ (^3/_3)\ ^7/_3\ ^9/_3\ ^{11}/_3\ \mathbf{^{13}/_3}$ 2f; (A_g^2)	x: $\pm\ ^5/_3\ \ ^{15}/_3\ \ ^{25}/_3$ y: $\pm\ ^5/_3\ \ ^{15}/_3$ Tp: $\pm(0)\ ^{10}/_3$ (A_g^3)
Spezielle Charakteristik	Intensitätsverlauf in π- u. σ-Gruppen gleichsinnig; Intensitätsabnahme von innen nach außen.	Intensitätsverlauf in π- u. σ-Gruppen gegensinnig; Intensitätsabnahme in π-Gruppe nach außen, in σ-Gruppe nach innen.	Magnetisches Triplett, in dessen π- u. σ-Komponenten mehrere Komponenten verschiedenen Ursprungs zusammenfallen.

[1]) **Wegen Vertauschbarkeit von x und y ist mit $\begin{cases} j_x > j_y \\ g_x < g_y \end{cases}$ natürlich identisch $\begin{cases} j_x < j_y \\ g_x > g_y \end{cases}$ usf. Ferner ist nicht erforderlich, daß, wie zur Erleichterung der Übersicht in den gewählten Beispielen, die π- und σ-Komponenten in voneinander getrennten Bereichen des Typus verlaufen, sie können auch durcheinander liegen; z. B. gehört ersichtlich der Typus Mn 3595,11 Å.-E. ±| (13) 19 (39) 45 71 97 | : 35 (vgl. S. 232) auch dem Grundtypus A_g^1 an. Entsprechendes gilt für alle Grundtypen.**

Tabelle 3 (Fig. 8 bis 11).

	$B^{1,2}$ 1)	B^3 (Grenzfall)
Doppelrelation	$\begin{cases} j_x = j_y \\ g_x \neq g_y \end{cases}$	$\begin{cases} j_x = j_y \\ g_x = g_y \end{cases}$
Beispiel für ungeradzahlige Multiplizitäten	x: ± 0 $^4/_2$ $^8/_2$ y: ± 0 $^5/_2$ $^{10}/_2$ Tp: $(^1/_2)$ $(\mathbf{^2/_2})$ $^3/_2$ $\mathbf{^4/_2}$ $\mathbf{^5/_2}$ $^6/_2$ π σ $(B_u^{1,2})$ $2f_1$ $2f_2$	x: ± 0 $^4/_2$ $^8/_2$ y: ± 0 $^4/_2$ $^8/_2$ Tp: $\pm (0)$ $^4/_2$ (B_u^3)
Beispiel für geradzahlige Multiplizitäten	x: $\cdots -{}^5/_3$ $+{}^5/_3$ $^{15}/_3$ $^{25}/_3$ y: $\cdots -{}^6/_3$ $+{}^6/_3$ $^{18}/_3$ $^{30}/_3$ Tp: $\pm (^1/_3)$ $(^3/_3)$ $(\mathbf{^5/_3})$ $^7/_3$ $^9/_3$ $\mathbf{^{11}/_3}$ $^{13}/_3$ $^{15}/_3$ $(B_g^{1,2})$ $2f$	x: $\pm {}^5/_3$ $^{15}/_3$ $^{25}/_3$ y: $\pm {}^5/_3$ $^{15}/_3$ $^{25}/_3$ Tp: $\pm (0)$ $^{10}/_3$ (B_g^3)
Spezielle Charakteristik	Symmetrische Intensitätsverteilung in den σ-Gruppen. Abklingen je von deren Mitte nach beiden Seiten, in der π-Gruppe Abklingen nach innen (Umkehrung von A^1 und A^2).	Magnetisches Triplett, in dessen π- u. σ-Komponenten mehrere Komponenten verschiedenen Ursprungs zusammenfallen, wie bei A^3.

1) Die Fälle B^1 und B^2: $g_x \lesseqgtr g_y$ sind hier natürlich wegen Vertauschbarkeit von x und y identisch und bedürfen keiner gesonderten Behandlung.

Welcher Grundtypus vorliegt, läßt ein gutes Plattenbild immer zweifelsfrei erkennen; damit ist aber, sofern die Komponentenzahl feststeht, die Bestimmung von g_{xy} und j_{xy} aus jedem vorgelegten Typus eindeutig möglich mit der unwesentlichen Einschränkung, daß bei magnetischen Tripletts eine Mehrdeutigkeit hinsichtlich j_{xy} bestehen kann wegen der mehrfachen Ursprungsmöglichkeit der magnetischen Tripletts aus den Grundtypen A_u^1, A_u^2 (nämlich für $g_y = 0$) oder A^3 und B^3. Der Mangel kann meist behoben werden durch Aufsuchen des gefundenen g-Wertes in Tabelle 3 von Herrn Landé.

Die Grundtypen A^1 und A^2 erscheinen in der Beobachtung häufig als magnetische Pseudotripletts, nämlich dann, wenn $g_x \sim g_y$, also e sehr klein, z. B. $e < a/10$ ist. Grundtypus $B^{1,2}$ erscheint im gleichen Fall als Pseudoquartett. Die charakteristische Intensitätsverteilung in den einzelnen Komponenten dieser Pseudotypen läßt häufig den wahren Charakter des Typus deutlich erkennen. Die folgenden Beobachtungen bringen hierfür Belege.

Die aufgestellten Grundtypen („Gr. T.") umfassen die Gesamtheit aller Zeemantypen[1]), wenn man dazu noch den Fall berücksichtigt, daß entweder g_x oder g_y negativ ist. Dieser Fall kommt in der Beob-

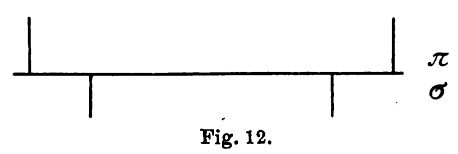


Fig. 12.

achtung tatsächlich vor, die π- und σ-Komponenten haben dann vertauschte Lage. Man könnte deshalb solche Typen negative oder invertierte nennen. Beispiel: Mn 3839,777 Å.-E. (Fig. 12) zeigt den Typus $\pm|4\ (6)|:3$. Der Typus geht hervor aus dem Schema:

$$\begin{array}{lcccc} & & -{}^5/_3 & +{}^5/_3 & \\ & & +{}^1/_3 & -{}^1/_3 & \Big\} (1) \\ \hline \text{Typus:} & -{}^4/_3 & (-{}^6/_3) & (+{}^6/_3) & +{}^4/_3 \end{array}$$

Das gleiche Schema mit regulärem Vorzeichenverlauf ist:

$$\begin{array}{lcccc} & & -{}^5/_3 & +{}^5/_3 & \\ & & -{}^1/_3 & +{}^1/_3 & \Big\} (2) \\ \hline \text{Typus:} & -{}^6/_3 & (-{}^4/_3) & (+{}^4/_3) & +{}^6/_3 \end{array}$$

Typus (1) ist die Inversion von Typus (2).

---

[1]) Mit alleiniger Ausnahme, soweit die Beobachtungen bisher reichen, der durch partiellen magnetischen Verwandlungseffekt entstandenen Typen vereinfachter Multiplizität, z. B. der I. N. S. der Tripletts von Mg und der Dubletts von Na (vgl. den Aufsatz des Verf., l. c., S 39 f. und die Behandlung des Gegenstands durch Herrn Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 494 ff.).

Terminologie. Sie schließt sich der von Herrn Landé nach Vereinbarung mit Herrn Paschen gebrauchten an: jeder Term hat die Form $n^r_{k,j}$ (n ist Hauptquantenzahl, Laufzahl des Folgeterms); k gibt die Termart an (nämlich $k = 1, 2, 3 \ldots$ die gewöhnlich mit $S, P, D \ldots$ $\mathfrak{s}, \mathfrak{p}_i, \mathfrak{d}_i \ldots$ $s, p_i, d_i \ldots$ bezeichneten Terme); j ist die innere Quantenzahl; r bedeutet die Multiplizitätsklasse ($r = 1, 2, 3, 4, 5 \ldots$ für Singletts, Dubletts, Tripletts, Quartetts, Quintetts usf.). Wegen der Prestonschen Regel ist hinsichtlich des Zeemantypus der numerische Wert von n ohne Einfluß, also auch aus dem Typus nicht ableitbar; der Typus wird ausschließlich und eindeutig durch r, k und j bestimmt. In Tabelle 3[1]) des vorangehenden Aufsatzes von Herrn Landé ist gleichzeitig k die „Zeile" (von oben nach unten gezählt) innerhalb der Multiplizitätsklasse r; j ist die „Kolonne" (von links nach rechts gezählt) innerhalb derselben Multiplizitätsklasse r, wobei die geradzahligen Multipletts mit der „ersten" Kolonne, die ungeradzahligen mit der „nullten" Kolonne beginnen.

Tabelle 4. Gegenüberstellung einiger alter und neuer Bezeichnungen.

	Singletts	Dubletts			Tripletts			
Alte Bezeichn.	S P D F ...	$\mathfrak{s}$	$\mathfrak{p}_1$ $\mathfrak{p}_2$	$\mathfrak{d}_1$ $\mathfrak{d}_2$	s	p_1 p_2 p_3	d_1 d_2 d_3	...
Neue „	n^1_{10} n^1_{21} n^1_{32} n^1_{43} ...	n^2_{11}	n^2_{22} n^2_{21}	n^2_{33} n^2_{32}	n^3_{11}	n^3_{22} n^3_{21} n^3_{20}	n^3_{33} n^3_{32} n^3_{31}	...

Intervallregel. In Tabelle 3 von Herrn Landé ist gleichzeitig die von ihm entdeckte allgemeine Intervallregel für die Linienmultiplizitäten enthalten; nach ihr sollen sich die Reihen der Termdifferenzen $(n^r_{k,j-1} - n^r_{kj}) : (n^r_{k,j-2} - n^r_{k,j-1}) \ldots$ der Tabelle 3 verhalten wie die über den Zwischenräumen der entsprechenden Terme stehende Reihe „$\Delta \nu$". So soll z. B. das Intervallverhältnis eines d-Tripletts $(d_1 - d_2) : (d_2 - d_3) = 3 : 2$ sein. Schon dies Beispiel zeigt, daß die Intervallregel nur eine Näherung sein kann[2]). Ihre Gültigkeit ist im folgenden am Schluß jeder Liniengruppe geprüft. Die Regel gilt im allgemeinen in derselben Multiplizitätsklasse r um so genauer, je größer k ist[3]).

Ergebnisse.

Die im folgenden auf Zeemaneffekt untersuchten Liniengruppen des Mn und Mn^+-Spektrums sind, soweit sie auch von Herrn Catalán behandelt sind, in dem abgekürzten Term- und Linienschema der

[1]) Vgl. den „Anhang" zum vorliegenden Aufsatz, Ziff. 1.

[2]) Vgl. die Tabelle der Werte $(d_1 - d_2) : (d_2 - d_3)$ für die Erdalkalien bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 455, Tab. 39.

[3]) Die Abweichungen von der Intervallregel und andere Besonderheiten dieser Regel werden in Teil II diskutiert.

Tabelle 5 zusammengestellt. Es sind teils Tripletts, teils Gruppen größerer Linienzahl, von Herrn Catalán als „Multipletts" bezeichnet. Am Rande der Schemata sind die Termbezeichnungen von Herrn Catalán bzw. Herrn Sommerfeld angegeben und dabei in Klammern jeweils die neue Termbezeichnung von Herrn Landé, wie sie auf Grund der nachstehend mitgeteilten Beobachtungen des Zeemaneffekts den einzelnen Termen zuzuordnen ist.

Tabelle 5.

A. Tripletts.

I (S. 218)		II (S. 221)		III (S. 221)	
(n_{14}^8) s		(n_{13}^6) S		(n_{13}^6) S	
4823,5	$p_1\,(n_{25}^8)$	4030,7	$P_1 + C\,(n_{24}^6)$	2794,8	$P_1\,(n_{24}^6)$
4783,4	$p_2\,(n_{24}^8)$	4033,0	$P_2 + C\,(n_{23}^6)$	2798,2	$P_2\,(n_{23}^6)$
4754,0	$p_3\,(n_{23}^8)$	4034,4	$P_3 + C\,(n_{22}^6)$	2801,0	$P_3\,(n_{22}^6)$

I⁺ (S. 237)		II⁺ (S. 237)	
(n_{12}^5)		(n_{13}^7)	
2949,2	(n_{23}^5)	2576,1	(n_{24}^7)
2939,3	(n_{22}^5)	2593,7	(n_{23}^7)
2933,0	(n_{21}^5)	2605,6	(n_{22}^7)

B. Multipletts.

I. (S. 223.)

(n_{31}^6) D_5	(n_{32}^6) D_4	(n_{33}^6) D_3	(n_{34}^6) D_2	(n_{35}^6) D_1	
—	—	—	—	3806,8	$B_1\,(n_{46}^6)$
—	—	—	3823,5	3790,2	$B_2\,(n_{45}^6)$
—	—	3834,3	3809,6	3776,5	$B_3\,(n_{44}^6)$
—	3841,0	3823,9	3799,2	—	$B_4\,(n_{43}^6)$
3843,9	3833,8	3816,7	—	—	$B_5\,(n_{42}^6)$
3839,7	3829,6	—	—	—	$B_6\,(n_{41}^6)$
3838,3[1]	—	—	—	—	$[B_7]$[1]

[1]) Vgl. die Vorbemerkung zu Multiplett I, S. 223.

II. (S. 229.)

(n^6_{31}) D_5	(n^6_{32}) D_4	(n^6_{33}) D_3	(n^6_{34}) D_2	(n^6_{35}) D_1	
—	—	—	4079,2	4041,3	D'_1 (n^6_{35})
—	—	4083,6	4055,5	4018,1	D'_2 (n^6_{34})
—	4082,9	4063,5	4035,7	—	D'_3 (n^6_{33})
4079,4	4068,0	4048,7	—	—	D'_4 (n^6_{32})
4070,2	4058,9	—	—	—	D'_5 (n^6_{31})

III. (S. 231.)

n^6_{22}	n^6_{23}	n^6_{24}	
—	—	3577,9	n^6_{35}
—	3586,5	3607,5	n^6_{34}
3595,1	3608,4	3629,7	n^6_{33}
3610,3	3623,8	—	n^6_{32}
3619,4	—	—	n^6_{31}

I⁺. (S. 239.)

n^5_{21}	n^5_{22}	n^5_{23}	
—	—	3442,0	n^5_{34}
—	3460,3	3474,0	n^5_{33}
3474,1	3482,9	3496,8	n^5_{32}
3488,6	3497,5	—	n^5_{31}
3495,8	—	—	n^5_{30}

1. Bogenspektrum.

A. Triplettsysteme.

Triplett I.

Tabelle 6.

	λ Internat. Syst.[1]	Intensität	ν	$\delta\nu$	Termbezeichnung[1]
1	4823,522	10 R	20 725,96	173,71	$1s - 1p_1$
2	4783,432	9 R	20 899,67	129,18	$1s - 1p_2$
3	4754,048	9 R	21 028,85		$1s - 1p_3$

Die drei Linien sind scharf und umkehrungsfrei, wenn Mn nur spurenweise zugegen ist, dagegen breit umgekehrt („R") in reinem Mn.

1. 4823,522 (Gr. T.: A^1_g), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: ± **(0,1108)** (0,3324) (0,5540) (0,7756) **0,9973** 1,219 1,441 1,662 1,884 ...[2])

[1]) Catalán, l. c., S. 132. Herr Catalán gibt fünf Glieder der zweiten Nebenserie dieses Triplettsystems an, von denen indes das fünfte, von Herrn Catalán selbst als fraglich bezeichnete, wegen abweichendem Zeemaneffekt ausscheidet.

[2]) Die drei äußersten σ-Komponenten sind zur Ausmessung zu schwach, zwei davon jedoch noch deutlich erkennbar. Die π-Komponenten dagegen sind sämtlich meßbar, womit die S. 208 geforderte „Vollständigkeit" des Typus gewährleistet ist.

(geradzahliges Multiplett wegen Fortschreitens der Komponentenlagen nach der Reihe 1, 3, 5 ..., Gr. T.: A^1 wegen Intensitätsverlauf „gleichsinnig" in π- und σ-Gruppen). Aus der beobachteten Dezimalbruchreihe und π- und σ-Komponentenzahl folgt:

$$\begin{aligned} {}^7\!/_2\, g_x - {}^7\!/_2\, g_y &= 0{,}7756 \\ {}^7\!/_2\, g_x - {}^9\!/_2\, g_y &= -0{,}9973; \quad j_x = 4,\ j_y = 5. \end{aligned}$$

Hieraus . . . . . . $g_y = 1{,}773$ also $\sim \frac{16}{9}$ (= 1,778)

$g_x = 1{,}995$ „ $\sim \frac{2}{1}$.

Die Abweichung der beobachteten Termaufspaltungswerte $g_x = 1{,}995$ und $g_y = 1{,}773$ von den Rungeschen Brüchen $^{16}/_9$ und $^2/_1$ ist 0,3 Proz., um welchen Betrag die beobachteten Werte zu klein sind. Wir schreiben dies: $\Delta = -0{,}3$ Proz.

Aus den gefundenen $g_{x\,y}$-Werten berechnet sich der Typus wie folgt:

j	1	2	3	4	5	
$m \cdot g_x$	$\pm\, ^1/_1$	$^3/_1$	$^5/_1$	$^7/_1$		$(j_x = 4)$
$m \cdot g_y$	$\pm\, ^8/_9$	$^{24}/_9$	$^{40}/_9$	$^{56}/_9$	$^{72}/_9$	$(j_y = 5)$

Typus: $\pm$ | (1) (3) (5) (7) **9** 11 13 15 17 19 21 23 | : 9.

In Dezimalbruchform: $\pm$ **(0,111)** (0,333) (0,555) (0,778) **1,00** 1,22 1,44 1,66 1,89 2,11 2,33 2,55

in bester Übereinstimmung mit der beobachteten Dezimalbruchreihe. Im folgenden wird stets der hier befolgte Gang eingehalten, jedoch in abgekürzter Wiedergabe.

2. 4783,432 (Gr. T.: $B_g^{1,2}$), Typus durch die vorangehende Linie stark unsymmetrisch gestört, nur die beiden σ-Gruppen ganz in je 7 Komponenten aufgelöst.

Typus beob.: $\pm$... **(0,211)** 1,785 1,845 1,905 **1,966** 2,026 2,087 2,147.

g_x ist für das ganze Triplett dasselbe: $g_x = 2{,}0$; $j_x = j_y = 4$, ferner folgt aus der Beobachtung $^1/_2\, g_x + {}^1/_2\, g_y = 1{,}966$, also $g_y = 1{,}932 \sim {}^{29}/_{15}$ (= 1,933) $\Delta = -0{,}05$ Proz.[1]). Nach Herrn Landés Theorie ist der Wert 1,932 zu deuten als $g_y = \frac{122}{63}$ (= 1,937; $\Delta = -0{,}25$ Proz.). $^{29}/_{15}$ und $\frac{122}{63}$ sind natürlich selbst in der besten Messung nicht voneinander unterscheidbar.

[1]) Der Wert $^{29}/_{15}$ schien Verf. anfänglich der wahrscheinliche, weil er den kleineren Rungeschen Nenner hat. Herrn Landés Tabelle 3 zeigt indes, daß möglichst kleinzahligen Rungeschen Nennern durchaus nicht eine höhere Wahrscheinlichkeit bzw. Häufigkeit zukommt. Das Auftreten großer Nenner steht damit im Zusammenhang, daß für die Bildung des Rungeschen Nenners nicht die einfachen Reihen des Sommerfeldschen „Zahlenmysteriums" 0, 1, 2, 3 ... bzw. 1, 3, 5 ... eingehen, sondern die Reihen 0×1, 1×2, 2×3 ... bzw. 1×3, 3×5, 5×7 usf.

Demnach ist Typus ber.: ± | (2) (6) (10) (**14**) 112 116 120 **124** 128 132 136 | : 63.

In Dezimalbruchform: ± (0,032) (0,095) (0,158) (**0,222**) 1,778 1,840 1,904 **1,968** 2,031 2,094 2,158.

3. 4754,058 (Gr. T.: A_g^1), vollständig aufgelöst.

Typus beob.: ± (**0,143**) (0,429) (0,716) **1,278** 1,565 1,851 2,173...

Demnach: $^5/_2\, g_x - {^5/_2}\, g_y = -0{,}716$

$^7/_2\, g_x - {^5/_2}\, g_y = 1{,}278;\; j_x = 4,\; j_y = 3.$

Hieraus: $g_x = 1{,}994 \sim {^2/_1},\; \Delta = -0{,}3$ Proz.

$g_y = 2{,}280 \sim {^{16}/_7}\,(= 2{,}286, \Delta = -0{,}3$ Proz.).

Also Typus ber.: ± | (**1**) (3) (5) **9** 11 13 15 17 19 | : 7.

In Dezimalbruchform: ± (**0,143**) (0,429) (0,715) **1,286** 1,572 1,857 2,143 2,429 2,715.

Zusammenstellung der beobachteten Termaufspaltungsgrößen des Tripletts I[1]).

Tabelle 7.

j	3	4	5	
g_x		2		$[n_{1,4}^8]$
g_y	$\frac{16}{7}$	$\frac{122}{63}$	$\frac{16}{9}$	$[n_{2,j=3,4,5}^8]$

Dieses Schema ist genau der Anfang der „Oktetts" in Tabelle 3 von Herrn Landé.

In diesen wie in allen folgenden Fällen liegt die Beweiskraft des experimentellen Befundes für die Richtigkeit des Landéschen allgemeinen[2]) Schemas der Termaufspaltungen nicht so sehr in der mehr oder weniger genauen zahlenmäßigen Übereinstimmung der beobachteten g-Werte mit denen der Landéschen Tabelle 3 — denn den beobachteten g-Werten kann wegen der Beobachtungs- und Symmetriefehler nur relative Genauigkeit zukommen — als vielmehr darin, daß die g-Werte, wo auch immer sie beobachtet sein mögen, stets mit den ihnen durch die Landésche Tabelle 3 zugeordneten j-Werten auftreten; die j-Werte folgen (als ganzzahlige Werte) aus der Beobachtung mit absoluter Genauigkeit.

[1]) An das Triplett I schließt sich nach Herrn Catalán eine 9-Liniengruppe als I. N. S. an (l. c., S. 132 f.), die aus drei sehr engen je dreifachen Linien (bei 3570, 3548, 3532 Å.-E.) besteht. Die Diskussion dieser Gruppe folgt in Teil II.

[2]) Die Bezeichnung „allgemein" bedarf hier einer Einschränkung insofern, als das System der Landéschen Tabelle 3 nicht die Spektra aller Elemente umfaßt, wie z. B. die Beobachtung des Zeemaneffekts beim Ne und neuere Beobachtungen des Verf. bei Sn, Pb und Bi zeigen, die aus Tab. 3 nicht darstellbar sind; das System ist vielmehr „allgemein" nur im Vergleich zu den bisher allein im Zeemaneffekt bekannten System der Singletts, Dubletts und Tripletts, dessen natürliche Fortsetzung es ist.

Intervalle des Tripletts I:

$$(n_{14}^8 - n_{25}^8) - (n_{14}^8 - n_{24}^8) = n_{24}^8 - n_{25}^8 = 173{,}71\ \mathrm{cm}^{-1}$$

$$(n_{14}^8 - n_{24}^8) - (n_{14}^8 - n_{23}^8) = n_{23}^8 - n_{24}^8 = 129{,}18\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Intervallverhältnis:

$$(n_{24}^8 - n_{25}^8) : (n_{23}^8 - n_{24}^8) = 173{,}71 : 129{,}18 = 9 : 7{,}2.$$

Nach der Intervallregel von Herrn Landé sollte sein:

$$(n_{24}^8 - n_{25}^8) : (n_{23}^8 - n_{24}^8) = 9 : 7,$$

was in 1. Näherung durchaus mit der Beobachtung übereinstimmt.

Triplett II und III.

Tabelle 8. Die beiden Parallelsysteme enger Tripletts.

Triplett II.

	λ[1])	Intensität	ν	$\delta\nu$	Termbezeichnung von Catalán[1])
1	4030,760	10 R	24 802,23	} 14,22 {	$1\,S - (1\,P_1 + C)$
2	33,074	9 R	788,01	} 8,70 {	$1\,S - (1\,P_2 + C)$
3	34,489	9 R	779,31		$1\,S - (1\,P_3 + C)$

Triplett III.

	λ[1])	Intensität	ν	$\delta\nu$	Termbezeichnung von Catalán
1′	2794,822	10 R	35 769,94	} 44,12 {	$1\,S - 1\,P_1$
2′	98,273	9 R	725,82	} 35,75 {	$1\,S - 1\,P_2$
3′	2801,076	9 R	690,07		$1\,S - 1\,P_3$

($C = 10\,967{,}71.$)

Auch diese Linien sind im Zeemaneffekt nur meßbar, wenn Mn spurenweise im Bogen gegenwärtig ist, sonst sind sie breit umgekehrt (R).

1. 4030,760 (Gr. T.: A_g^1), vollständig aufgelöst.

Typus beob.[2]): ± (**0,142**) (0,426) (0,710) **0,994** 1,278 1,562 1,846, 2,130 2,414.

Demnach: $^5/_2\, g_x - {^5/_2}\, g_y = 0{,}710$

$^5/_2\, g_x - {^7/_2}\, g_y = -0{,}994;\quad j_x = 3;\quad j_y = 4.$

Hieraus . . . . . . $g_y = 1{,}704 \sim \frac{12}{7}$ ($= 1{,}714$; $\Delta = -0{,}6$ Proz.)

$g_x = 1{,}988 \sim \frac{2}{1}$ ($\Delta = -0{,}5$ Proz.).

Also Typus ber.: ± | (1) (3) (5) **7** 9 11 13 15 17 | : 7.

In Dezimalbruchform: ± (**0,143**) (0,429) (0,715) **1,00** 1,287 1,573 1,862 2,145 2,434.

---

[1]) Catalán, l. c., S. 139 f.

[2]) Typus unsymmetrisch gestört.

2. 4033,074 (Gr. T.: $B_g^{1,2}$), stark unsymmetrisch, π-Komponenten nicht ganz aufgelöst.

Typus beob.: (**0,251**) 1,700 1,830 **1,945** 2,070 2,190.

Demnach: $\frac{1}{2} g_x - \frac{1}{2} g_y = 0,0510$
$\frac{1}{2} g_x + \frac{1}{2} g_y = 1,9450; \quad j_x = j_y = 3.$

Hieraus . . . . . . $g_x = 1,996 \sim 2/1$
$g_y = 1,894 \sim 34/18 (= 1,889; \Delta = +0,2$ Proz.).

Deutung nach Landé: $g_y = \frac{66}{35}$ (= 1,886; $\Delta = +0,4$ Proz.).

Also Typus ber.: ± | (2) (6) (**10**) 60 64 **68** 72 76 | : 35.

In Dezimalbruchform: ± (0,0571) (0,1714) (**0,2860**) 1,714 1,829 **1,943** 2,057 2,172[1]).

3. 4034,489 (Gr. T.: A_g^1), vollständig aufgelöst.

Typus beob.: ± (**0,1997**) (0,5991) **1,412** 1,811 2,210 2,609.

Demnach: $\frac{5}{2} g_x - \frac{3}{2} g_y = 1,412$
$\frac{3}{2} g_x - \frac{3}{2} g_y = -0,599; \quad j_x = 3; \quad j_y = 2.$

Hieraus . . . . . . $g_x = 2,011 \sim 2/1$
$g_y = 2,399 \sim 12/5 (= 2,40; \Delta = -0,05$ Proz.).

Also Typus ber.: ± | (**1**) (3) **7** 9 11 13 | : 5.

In Dezimalbruchform: (**0,2**) (0,6) (**1,4**) 1,8 2,2 2,6.

Tabelle 9. Zusammenstellung der beobachteten Termaufspaltungsgrößen des Tripletts II.

j	2	3	4			
g_x		2			$[n_{18}^6]$	
g_y	12/5	$\frac{66}{35}$	12/7	$[n_{22}^6$	n_{23}^6	$n_{24}^6]$

Dies ist genau der Anfang der „Sextetts" der Tabelle 3 von Herrn Landé.

Intervallverhältnis:

$$(n_{23}^6 - n_{24}^6) : (n_{22}^6 - n_{23}^6) = 14,22 : 8,70 = 7 : 4,3 \text{ beob.},$$

während zu erwarten wäre 7 : 5; die Übereinstimmung ist hier wenig befriedigend.

Das Triplett III ist fast immer breit umgekehrt, nur die Linie 2801,076 ist im Zeemaneffekt bei spurenweiser Anwesenheit von Mn

---

[1]) Die beobachtete π-Komponente (**0,251**) ist offensichtlich ein Mittelwert über die wegen Störung nicht ganz getrennten π-Komponenten (0,1714) und (**0,2860**).

exakt meßbar. Die beiden anderen Linien sind aber auch dann noch durch unsymmetrische Selbstabsorptionserscheinungen im magnetischen Typus so gestört, daß keine zuverlässige Messung möglich ist.

8′. 2801,076 (Gr. T.: A_g^1).

Typus beob.: ± (**0,199**) (0,597) **1,395** 1,793 2,191 2,589;

mithin identisch mit 4034,489; also Kombination $n_{13}^6 \cdot n_{22}^6$.

Danach ist auch Triplett III die Kombination $n_{13}^6 \cdot n_{24}^6$, $n_{13}^6 \cdot n_{23}^6$, $n_{13}^6 \cdot n_{22}^6$ mit den gleichen Zeemantypen wie λ 4030, 4033, 4034 Å.-E.

Intervallverhältnis:

$$(n_{23}^6 - n_{24}^6) : (n_{22}^6 - n_{23}^6) = 44{,}12 : 35{,}75 = 7 : 5{,}7 \text{ beob.},$$

während zu erwarten wäre 7 : 5. Auch hier ist die Übereinstimmung nicht gut. Es ist indes bemerkenswert, daß das Intervallverhältnis 7 : 4,3 (Tripl. II) um genau ebensoviel zu klein gegenüber dem zu erwartenden Verhältnis 7 : 5 ist, wie das Verhältnis 7 : 5,7 (Tripl. III) zu groß ist; der Mittelwert beider ist genau 7 : 5!

B. Multipletts.

Multiplett I.

Tabelle 10[1]). Kombination $D_i B_i$ von 15 Linien nach Catalán, nach Verf. von 14 Linien.

	λ[1])	Intensität	Termbezeichnung[2])	ν		λ	Intensität	Termbezeichnung	ν
I	3776,537	1	$D_1 B_3$	26471,79	IX	3829,674	2	$D_4 B_6$	26104,50
II	90,215	3	$D_1 B_2$	376,19	X	33,864	6	$D_4 B_5$	075,92
III	99,256	2	$D_2 B_4$	313,49	XI	34,363	8	$D_3 B_3$	072,58
IV	3806,866	10	$D_1 B_1$	260,93	XII	[38,329]	[2]	[$D_5 B_7$]	[045,64]
V	09,599	6	$D_2 B_3$	242,07	XIII	39,777		$D_5 B_6$	035,82
VI	16,746	2	$D_3 B_5$	192,93	XIV	41,081		$D_4 B_4$	026,97
VII	23,515	9	$D_2 B_2$	146,56	XV	43,985		$D_5 B_5$	007,31
VIII	23,896	5	$D_3 B_4$	143,94					

Von diesen Linien konnten I, III, VI, weil zu schwach, IV, weil nicht ganz aufgelöst, im Zeemaneffekt nicht gemessen werden[3]), jedoch genügen die gemessenen, um die Termaufspaltung der ganzen Gruppe festzustellen. Linie XII findet sich weder in den magnetischen noch unmagnetischen Aufnahmen des Verf., obwohl in den unmagnetischen die Intensität 1 der Tabellen von Herrn Catalán durchgängig ent-

---

[1]) Catalán, l. c., S. 154 f.

[2]) Nach Sommerfeld l. c., S. 49.

[3]) In Tab. 12, S. 228 eingeklammert [ ].

halten ist. Die Aufnahmen des Verf. sind mit reinem metallischen Mn hergestellt, also ist Linie XII mit Bestimmtheit eine Verunreinigung (3838,29 Mg?). Ihr Fehlen in den Aufnahmen des Verf. ist für die Deutung dieses Multipletts und für die Entwicklung des allgemeinen Schemas der Termaufspaltungen von entscheidender Bedeutung.

3809,599 (Gr.T.: $B_g^{1,2}$), völlig in 22 Komponenten aufgelöst.
Typus beob.: ± (0,1124) (0,2990) (0,4856) (**0,6722**) 0,940 1,128 1,314 **1,501** 1,688 1,874 2,061.

Demnach: $\frac{1}{2} g_x - \frac{1}{2} g_y = 0{,}096$
$\frac{1}{2} g_x + \frac{1}{2} g_y = 1{,}501;\quad j_x = j_y = 4.$

Hieraus . . . . $g_x = 1{,}597 \sim {}^{24}/_{15}\ (= 1{,}60)$
$g_y = 1{,}405 \sim {}^{7}/_{5}\ (= 1{,}40).$

Deutung nach Landé: $g_x = \frac{100}{63}$ (= 1,587; $\Delta = +0{,}7$ Proz.)

$g_y = \frac{88}{63}$ (= 1,397; $\Delta = +0{,}5$ Proz.).

Also Typus ber.: ± | (6) (18) (30) (**42**) 58 70 82 **94** 106 118 130 | : 63.
In Dezimalbruchform: ± (0,095) (0,286) (0,476) (**0,666**) 0,921 1,111 1,302 **1,492** 1,682 1,873 2,063.

3823,515 (Gr.T.: A_g^1), ganz aufgelöst; zwischen den zwei σ-Gruppen der ⊥ polarisierten Aufnahme dieses Typus liegen die σ-Komponenten der Linie 3823,896. Beide Typen sind aber zweifelsfrei voneinander unterscheidbar (kein partieller Verwandlungseffekt beider Typen).
Typus beob.: (**0,0764**) (0,229) (0,382) (0,535) **0,901** 1,053 1,206 1,359 1,512 1,665 . . .

Demnach: $\frac{7}{2} g_x - \frac{7}{2} g_y = 0{,}5347$
$\frac{7}{2} g_x - \frac{9}{2} g_y = -0{,}9010;\quad j_x = 4;\quad j_y = 5.$

Hieraus . . . . $g_y = 1{,}4357 \sim {}^{10}/_{7}$ (= 1,429; $\Delta = +0{,}4$ Proz.)
$g_x = 1{,}588 \sim {}^{8}/_{5}$ (= 1,60; $\Delta = -0{,}6$ Proz.).

Deutung nach Landé: $g_x = \frac{100}{63}$ (= 1,587; $\Delta = +0{,}08$ Proz.)

$g_y = \frac{142}{99}$ (= 1,434; $\Delta = +0{,}15$ Proz.).

Also Typus ber.: ± | (**53**) (159) (265) (371) **623** 729 835 941 1047 1153 1259 1365 | : 693.

In Dezimalbruchform: (**0,0765**) (0,229) (0,382) (0,535) **0,899** 1,052 1,205 1,358 1,511 1,664 1,817 1,970.

Die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist hier geradezu vollkommen. Die scheinbar näherliegende Deutung $g_x = {}^{8}/_{5}$, $g_y = {}^{10}/_{7}$ würde keine Übereinstimmung mit der beobachteten Dezimalbruchreihe geben, nämlich: ± (**0,08571**) (0,2571) (0,4285) (0,600) **0,828** 1,000 1,172 1,344 . . .

3823,896 (Gr.T.: $B_g^{1,2}$), vollständig aufgelöst.

Typus beob.: ± (0,173) (0,520) (**0,866**) 0,787 1,133 **1,479** 1,825 2,171.

Demnach: $\frac{1}{2} g_x - \frac{1}{2} g_y = 0{,}1732$

$\frac{1}{2} g_x + \frac{1}{2} g_y = 1{,}479$; $j_x = j_y = 3$.

Hieraus . . . . $g_x = 1{,}652 \sim {}^{10}/_{6}$ (= 1,60; $\Delta = +3$ Proz.!)

$g_y = 1{,}306 \sim {}^{13}/_{10}$ (= 1,30; $\Delta = +0{,}5$ Proz.).

Deutung nach Landé: $g_x = \frac{58}{35}$ (= 1,657; $\Delta = -0{,}3$ Proz.)

$g_y = \frac{46}{35}$ (= 1,314; $\Delta = -0{,}6$ Proz.).

Also Typus ber.: ±| (6) (18) (**30**) 28 40 **52** 64 76 |: 35.

In Dezimalbruchform: ± (0,171) (0,513) (**0,857**) 0,798 1,142 **1,486** 1,830 2,174.

3829,674 (Gr.T.: A_g^2 „invertiert"), schwach, aber alle Komponenten meßbar.

Typus beob.: ± 0,605 (**1,262**) **3,128**.

Demnach: $\frac{1}{2} g_x - \frac{1}{2} g_y = 1{,}262$

$\frac{3}{2} g_x - \frac{1}{2} g_y = 3{,}128$; $j_x = 2$; $j_y = 1$.

Hieraus . . . . $g_x = 1{,}866 \sim {}^{28}/_{15}$ (= 1,867 !)

$g_y^* = -0{,}658 \sim -{}^{2}/_{3}$; $\Delta = -1{,}3$ Proz. (vgl. die Bemerkung zu 3839,77 auf S. 226.)

Für g_y ergibt sich hier somit ein negativer Wert. Auf andere Weise als durch Kombination eines positiven und eines negativen g-Wertes kann dieser Typus nicht dargestellt werden.

Also Typus ber.: ±| 9 (**19**) **47** |: 15.

In Dezimalbruchform: ± 0,600 (**1,266**) **3,133**.

3833,864 (Gr.T.: $B_g^{1,2}$), mit 3834,363 zum Teil vermengt, aber beide Typen voneinander mit etwas verringerter Meßgenauigkeit unterscheidbar (kein partieller magnetischer Verwandlungseffekt beider Typen).

Typus beob.: ± (0,398) (**1,194**) 0,648 **1,444** 2,240.

Demnach: $\frac{1}{2} g_x - \frac{1}{2} g_y = 0{,}398$

$\frac{1}{2} g_x + \frac{1}{2} g_y = 1{,}444$; $j_x = j_y = 2$.

Hieraus . . . . $g_x = 1{,}842 \sim {}^{28}/_{15}$ (= 1,867; $\Delta = -1$ Proz.)

$g_y = 1{,}046 \sim {}^{16}/_{15}$ (= 1,066; $\Delta = -2$ Proz.).

Also Typus ber.: ±| (6) 10 (**18**) **22** 34 |: 15.

In Dezimalbruchform: ± (0,40) 0,666 (1,20) 1,466 2,266.

3834,363 (Gr.T.: A_g^1), vergleiche vorige Linie.

Typus beob.: ± (**0,1297**) (0,3891) (0,6485) **0,7393** 0,9988 1,258 1,518.

Demnach: $\frac{5}{2} g_x - \frac{5}{2} g_y = 0{,}6485$

$\frac{5}{2} g_x - \frac{7}{2} g_y = -0{,}7393$; $j_x = 3$; $j_y = 4$.

Hieraus . . . . $g_y = 1{,}388 \sim {}^{14}/_{10}$ (= 1,40; $\Delta = -0{,}7$ Proz.)

$g_x = 1{,}647 \sim {}^{5}/_{3}$ (= 1,666; $\Delta = -1{,}3$ Proz.).

Deutung nach Landé: $g_x = {}^{58}/_{35} = 1{,}657$; $\Delta = -0{,}6$ Proz.

$g_y = {}^{88}/_{63} = 1{,}397$; $\Delta = -0{,}6$ Proz.

Also Typus ber.: ± | (**287**) (861) (1435) **1645** 2219 2793 3367 3941 4515 | : 2205.

In Dezimalbruchform: ± (**0,1302**) (0,3905) (0,6508) **0,7460** 1,006 1,276 1,527 1,787 2,047.

In Fällen, wie diesen, zeigt die Berechnungsweise der Termaufspaltung aus der Dezimalbruchform ihre Stärke: die Nachweisung eines Rungeschen Bruches wie $\frac{287}{2205}$ ist unmittelbar durch Messung des Typus natürlich nicht möglich, wohl aber die der zugrundeliegenden Termaufspaltung $^{88}/_{63}$ und $^{58}/_{35}$ und damit auch des Typus selbst.

3839,777 (Gr. T.: $B_g^{1,2}$ „invertiert“).

Typus beob.: ± **1,337** (**1,987**).

Demnach: $\frac{1}{2} g_x - \frac{1}{2} g_y = 1{,}987$

$\frac{1}{2} g_x + \frac{1}{2} g_y = 1{,}337 \quad j_x = j_y = 1.$

Hieraus . . . . . . $g_x = 3{,}324 \sim {}^{10}/_{3}$ (= 3,333; $\Delta = -0{,}3$ Proz.)

$g_y = -0{,}650 \sim -{}^{2}/_{3}$ (= 0,666; $\Delta = 2{,}8$ Proz.).

Die große Abweichung von 2,8 Proz. kann damit zu erklären sein, daß bei diesem Typus von nur 2 × 2 Komponenten keine Ausgleichung möglich ist; auffällig ist indessen, daß auch bei 3829,674 derselbe Wert $g_y \sim -{}^{2}/_{3}$ um 1,3 Proz. zu klein gefunden wurde, was wohl auf magnetische Störung des Terms hindeutet.

Typus ber. . . . . . $-{}^{5}/_{3} \quad +{}^{5}/_{3}$

$+{}^{1}/_{3} \quad -{}^{1}/_{3}$

$-{}^{4}/_{3}\ (-{}^{6}/_{3})\ \ (+{}^{6}/_{3}) + {}^{4}/_{3} = \pm\, |\, 4\ (6)\, | : 3.$

In Dezimalbruchform: ± **1,333** (**2,000**).

3841,081 (Gr. T.: A_g^1), vollständig aufgelöst.

Typus beob.: ± (**0,2794**) **0,4831** (0,8316) 1,037 1,592 2,146.

Demnach: $\frac{1}{2} g_x - \frac{1}{2} g_y = 0{,}8316$

${}^{3}/_{2}\, g_x - {}^{5}/_{2}\, g_y = -0{,}4831;\ j_x = 2;\ j_y = 3.$

Hieraus . . . . . . $g_y = 1{,}315 \backsim {}^{46}/_{35}$ (= 1,314; $\Delta = +0{,}07$ Proz.)

$g_x = 1{,}869 \backsim {}^{28}/_{15}$ (= 1,867; $\Delta = +0{,}1$ Proz.).

Also Typus ber.: ± | (**29**) **51** (87) 109 167 225 | : 105.

In Dezimalbruchform: ± (**0,2762**) **0,4857** (0,8286) 1,038 1,590 2,143.

3843,985 (Gr. T.: A_g^1), vollständig aufgelöst.

Typus beob.: ± **0,076** (**1,135**) 2,199.

Demnach: $\frac{1}{2} g_x - \frac{1}{2} g_y = 1{,}135$

$\frac{1}{2} g_x + \frac{1}{2} g_y^1 = 2{,}199;\ j_x = 1;\ j_y = 2.$

Hieraus . . . . . . $g_x = 3{,}324 \sim {}^{10}/_{3}$ ($\Delta = -0{,}3$ Proz.)

$g_y = 1{,}074 \sim {}^{16}/_{15}$ (= 1,067; $\Delta = +0{,}7$ Proz.).

Also Typus ber.: $\pm$ | **1** (**17**) 33 | : 15.
In Dezimalbruchform: $\pm$ **0,067** (**1,133**) 2,20.

Wesentlich nur qualitative Beobachtungen sind möglich an den Linien:

3790,215 (Gr.T.: $B_g^{1,2}$ „Pseudoquartett"), zu schwach, um die einzelnen Feinstrukturkomponenten erkennen zu lassen, jedoch Gr.T. deutlich $B_g^{1,2}$. Typus beob.: $\pm$ ... (**0,586**) ... **1,460** ... Hieraus folgt, da die Beziehung $j_x = j_y$ durch den erkennbaren Gr.T. festliegt und der Wert $j = 5$ durch die vorangehend behandelten Linien für diese gefordert wird: $g_x = 1{,}52 \sim {}^{14}/_9$ $(= 1{,}55)$; $g_y = 1{,}402 \sim \frac{142}{99}$ $(= 1{,}434)$.
Also Typus ber.: $\pm$ | (6) (18) (30) (42) (**54**) 100 112 124 136 **148** 160 172 184 196 | : 99. In Dezimalbruchform: $\pm$ ... (**0,545**) ... **1,494** ...

3806,866 (Gr.T.: A_g^1 „Pseudotriplett"), stellenweise Auflösung in Feinstrukturkomponenten angedeutet, jedoch nicht meßbar; Gr.T. dagegen aus Intensitätsverlauf unzweifelhaft als A_g^1 erkennbar (vgl. Anm. 1).

Tabelle 11. Zusammenstellung der Termaufspaltungsgrößen von Multiplett I.

j	1	2	3	4	5	6	
g_x . . .	$^{10}/_3$	$^{28}/_{15}$	$^{58}/_{35}$	$\frac{100}{63}$	$[^{14}/_9]$ [1]		$[n_3^6, j = 1, 2, 3, 4, 5]$
g_y . . .	$-^2/_3 +$	$^{16}/_{15}$	$\frac{46}{35}$	$\frac{88}{63}$	$\frac{142}{99}$	$\left[\frac{16}{11}\right]$ [1]	$[n_4^6, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6]$

Dies ist Zeile 3 und 4 der Sextetts in Tabelle 3 von Herrn Landé.

Die beobachteten Termaufspaltungsgrößen ermöglichen ohne weiteres die Aufstellung des Linienschemas für Multiplett I (Tabelle 12), das mit dem von Herrn Catalán [2]) angegebenen mit Ausnahme des überzähligen Termwerts B_7 [3]) übereinstimmt.

---

[1]) Die eingeklammerten g-Werte konnten aus Multiplett I nicht bestimmt werden. Der Wert $g = \frac{14}{9}$, $j = 5$, folgt aus Multiplett II mit aller Sicherheit. Der Wert $^{16}/_{11}$ bleibt dagegen vorläufig ohne experimentelle Bestätigung, da die Linie 3806,866 $(n_{35}^6 - n_{46}^6)$ nicht genügend aufgelöst ist. Nach obigem Schema hätte sie den in der Tat in der Beobachtung im Intensitätsverlauf angedeuteten Gr.T. A_g^1, und zwar quantitativ: $\pm$ | (**5**) (15) (25) (35) (45) **99** 109 119 129 139 149 159 169 179 189 | : 99, also einen Komponentenabstand $e \sim a/10$, was bei dieser Wellenlänge nicht mehr getrennt wird.

[2]) l. c., S. 155.

[3]) Vgl. die Vorbemerkung zu Multiplett I, S. 223.

Tabelle 12. Schema der Kombinationen $n^6_{3,j}\, n^6_{4,j}\,(D\,B)$.

(D_5) n^6_{31}		(D_4) n^6_{32}		(D_3) n^6_{33}		(D_2) n^6_{34}		(D_1) n^6_{35}	
								(10) IV [26 260,93]	$n^6_{46}\,(B_1)$
								115,34	
						(9) VII 26 146,56	*229,71*	(3) II 26 376,27	$n^6_{45}\,(B$
						95,51		*95,52*	
				(8) XI 26 072,58	*169,49*	(6) V 26 242,07	*229,72*	(1) I [26471,79]	$n^6_{44}\,(B_3)$
				71,36		*71,42*			
		(5) XIV 26 026,97	*116,97*	(5) VIII 26 143,94	*169,65*	(2) III [26313,49]			$n^6_{43}\,(B_4)$
		48,95		*48,98*					
(4) XV 26 007,31	*68,61*	(6) X 26 075,92	*117,00*	(2) VI [26192,92]					$n^6_{42}\,(B_5)$
28,51		*28,58*							
(4) XIII 26 035,82	*68,68*	(2) IX 26 104,50							$n^6_{41}\,(B_6)$
[[*9,82*]]									
(2) [XII][1]) [26045,64]									$[(B_7)]$

Aus Tabelle 12 folgen die

Intervallverhältnisse:

1. $(n^6_{34} - n^6_{35}) : (n^6_{33} - n^6_{34}) : (n^6_{32} - n^6_{33}) : (n^6_{31} - n^6_{32}) = 229{,}71 : 169{,}57 : 116{,}00 : 68{,}65$

$$= \frac{9 : 6{,}6 : 4{,}6 : 2{,}7 \text{ beob.}}{9 : \ 7 \ : \ 5 \ : \ 3 \text{ theor. nach Landé.}}$$

2. $(n^6_{45} - n^6_{46}) : (n^6_{44} - n^6_{45}) : (n^6_{43} - n^6_{44}) : (n^6_{42} - n^6_{43}) : (n^6_{41} - n^6_{42})$

$$= 115{,}34 : 95{,}51 : 71{,}39 : 48{,}96 : 28{,}55 = \frac{11 : 9{,}1 : 6{,}8 : 4{,}7 : 2{,}75 \text{ beob.}}{11 : \ 9 \ : \ 7 \ : \ 5 \ : \ 3 \text{ theor. nach Landé.}}$$

---

[1]) Vgl. die Vorbemerkung zu Multiplett I, S. 223.

Multiplett II.

Tabelle 13. 13 Linien[1]).

λ	Intensität	ν	Termbezeichnung	λ	Intensität	ν	Termbezeichnung
4018,108	8	24 880,32	$D_1 D'_2$	4068,029	2	24 575,01	$D_4 D'_4$
35,730	5	771,69	$D_2 D'_3$	70,280	2	561,43	$D_5 D'_5$
41,366	10	787,15	$D_1 D'_1$	79,245	6	507,44	$D_2 D'_1$
48,760	4	691,97	$D_3 D'_4$	79,428	6	506,34	$D_5 D'_4$
55,553	8	650,62	$D_2 D'_2$	82,947	6	485,22	$D_4 D'_3$
58,936	2	630,02	$D_4 D'_5$	83,639	6	481,07	$D_3 D'_2$
63,553	4	602,18	$D_3 D'_3$				

Sämtliche Linien im Zeemaneffekt beobachtet.

4018,108 (Gr.T.: A_g^1 „Pseudotriplett"), in den etwas breiten Komponenten Intensitätsabfall deutlich nach außen.
Typus beob.: $\pm$ (0) 1,505.
Deutung siehe unten.

4035,730 (Gr.T.: A_g^1, „Pseudotriplett") stark verbreiterte Komponenten von $\sim$ 0,3 . a Breite. Intensitätsabfall nach außen.
Typus beob.: $\pm$ (0) 1,501.
Deutung siehe unten.

4041,366 (Gr.T.: B_g^3), scharfes Triplett.
Typus beob. $\pm$ (0) 1,554 $\sim$ $^{14}/_{9}$ (= 1,555).
Hiermit ist der fehlende g-Wert $\frac{14}{9}$ für $n_{3,5}^6$ in Tabelle 11 nachgewiesen.

4048,760 (Gr.T.: A_g^1), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: $\pm$ **(0,1025)** (0,3075) **1,345** 1,550 1,755 1,960.
Hieraus: $g_x = 1{,}858 \sim {}^{28}/_{15}$ (= 1,867); $j_x = \mathbf{2}$; $g_y = 1{,}653 \sim {}^{58}/_{35}$ (= 1,657); $j_y = \mathbf{3}$.

Mit dieser Linie ist identisch:

4082,947 (Gr.T.: A_g^1).
Typus beob.: $\pm$ **(0,1040)** (0,312) **1,330** 1,583 1,746 1,954.
Hieraus: $g_x = 1{,}850 \sim {}^{28}/_{15}$; $g_y = 1{,}643 \sim {}^{58}/_{35}$ (= 1,657); $j_x = \mathbf{2}$; $j_y = \mathbf{3}$.
Typus ber.: $\pm$ | **(11)** (33) **141** 163 185 207 | : 105.
In Dezimalbruchform: $\pm$ **(0,105)** (0,314) **1,343** 1,553 1,762 1,972.

4055,553 (Gr.T.: B_g^3), scharfes Triplett.
Typus beob.: $\pm$ (0) 1,580 $\sim$ $^{100}/_{63}$ (= 1,587).

4058,936 (Gr.T.: A_g^1), ganz aufgelöst.
Typus beob.: $\pm$ **(0,728)** **1,135** 2,598.
Hieraus: $g_x = 3{,}320 \sim {}^{10}/_{3}$ (= 3,33); $j_x = \mathbf{1}$; $g_y = 1{,}863 \sim {}^{28}/_{15}$ (= 1,867); $j_y = \mathbf{2}$.
Typus ber.: $\pm$ | **(11)** **17** 39 | : 15.
In Dezimalbruchform: **(0,733)** **1,133** 2,600.
Hiermit ist identisch die Linie:

[1]) Catalán, l. c., S. 152 f, Termbezeichnung nach Sommerfeld l. c., S. 48.

4079,428 (Gr.T.: A_g^1), Messung erschwert, weil zum Teil von 4079,428 verdeckt.
Typus beob.: $\pm$ **(0,733) 1,130** 2,578.

4063,553 (Gr.T.: B_g^3), scharfes Triplett.
Typus beob.: $\pm$ (0) 1,652 $\sim$ $^{58}/_{35}$ (= 1,657).

4068,029 (Gr.T.: B_g^3), scharfes Triplett (schwach).
Typus beob.: $\pm$ (0) 1,867 $\sim$ $^{28}/_{15}$ (= 1,866).

4070,280 (Gr.T.: B_g^3) scharfes, sehr weites Triplett.
Typus beob.: $\pm$ (0) 3,343 $\sim$ $^{10}/_{3}$.

4079,245 (Gr.T.: A_g^1 „Pseudotriplett"), Intensitätsabfall der breiten Komponenten nach außen.
Typus beob.: $\pm$ (0) 1,490.
Deutung siehe unten.

4083,639 (Gr.T.: A_g^1 „Pseudotriplett"), stark verbreiterte Komponenten von $\sim$ 0,3 . a Breite, wie bei 4035,730; Auflösung stellenweise angedeutet.
Typus beob.: $\pm$ (0) 1,488.
Deutung siehe unten.

Zusammenstellung der Termaufspaltungsgrößen von Multiplett II.

Die Linien 4058,936; 4079,428 und 4082,947; 4048,760 liefern eindeutig folgendes Schema (nicht eingeklammerte Zahlen):

Tabelle 14.

j	1		2		3		4		5	
g_x	$^{10}/_{3}$		$^{28}/_{15}$		$(^{58}/_{35})$		$\left(\frac{100}{63}\right)$		$(^{14}/_{9})$	$[n_{3,j}^{6}$ oder $D_1']$
	↓	⤡⤢	↓	⤡⤢	↓	⤡⤢	↓	⤡⤢	↓	
g_y	$(^{10}/_{3})$		$^{28}/_{15}$		$^{58}/_{35}$		$\left(\frac{100}{63}\right)$		$(^{14}/_{9})$	$[n_{3,j}^{6}$ oder $D_1]$

Die scharfen Tripletts 4063,553; 4068,029; 4070,280; 4055,553; 4041,366 liefern die eingeklammerten Werte, wobei hier j, weil Gr.T.: B_g^3 vorliegt, zunächst unbestimmt bleibt; j ergibt sich aber für diese g-Werte eindeutig aus dem vorangehenden Multiplett I. Die Übergänge (Linien) sind durch die senkrechten und Schrägpfeile dargestellt, daraus folgt eindeutig das von Herrn Catalán[1]) schon serientheoretisch begründete 13-Linienschema, und aus diesem das Intervallverhältnis. Die Gruppe ist, wie man sieht, eine Kombination der $n_{3,j}^6$-Terme mit sich selbst, hierin also analog den $^3/_2 \cdot a$-Kombinationen $p_1 p_1'$ von Herrn Götze[2]) und Frl. Gieseler[3]).

[1]) l. c., S. 153. Zwecks Raumersparnis werden die durch die Tabelle der Termaufspaltungsgrößen und die den Linien beigefügten Schwingungszahlen eindeutig bestimmten Linienschemata, soweit sie schon von Herrn Catalán angegeben und aus Tabelle 5 abzuleiten sind, im folgenden nicht mehr abgedruckt.

[2]) R. Götze, Liniengruppen und innere Quanten. Ann. d. Phys. **66**, 285 f. 1921.

[3]) H. Gieseler, l. c., S. 149 f.

Intervallverhältnis:

Reihe $D_1 = 229{,}71;\ 169{,}54;\ 116{,}96;\ 68{,}65 = \frac{9:6{,}6:4{,}6:2{,}7}{9:7\ :\ 5\ :\ 3}$ beob. / theor. nach Landé

(identisch mit vorigem Multiplett I).

Reihe $D'_1 = 143{,}18;\ 121{,}10;\ 89{,}79;\ 55{,}05 = \frac{9:7{,}6:5{,}6:3{,}5}{9:7\ :\ 5\ :\ 3}$ beob. / theor. nach Landé.

Auch hier schließen die Intervallverhältnisse der Reihen D und D' die theoretisch zu erwartenden ein ähnlich wie bei Triplett II und III (vgl. S. 222 ff.).

Deutung der Pseudotripletts. Nach dem Linienschema ist:

4018,108 die Kombination $n^6_{34} - n^6_{35}$, also $g_x = {}^{100}/_{63}$, $j_x = 4$; $g_y = {}^{14}/_9$, $j_y = 5$. Hieraus Typus ber.: ± | (1) (3) (5) (7) **91** 93 95 97 99 101 103 105 | : 63, also in der Tat der Gr.T.: A^1_g mit Komponentenabstand $e = {}^2/_{63}$, was nicht mehr auflösbar ist. Die beobachtete Spannweite $f = 1{,}502$ ist $\sim {}^{95}/_{63}$, also ein Mittelwert für die stärksten nicht aufgelösten σ-Komponenten.

4035,730 ist nach dem Linienschema die Kombination ${}^{100}/_{63} \cdot {}^{58}/_{35}$. Demnach Typus ber.: ± | (77) (231) (385) **3115** 3269 3423 3577 3731 3785 | : 2205, also in der Tat der Gr.T.: A^1_g mit Komponentenabstand $e = 154:2205 \cdot a$, das ist $\sim 0{,}07 \cdot a$; der beobachtete Wert $f = 1{,}501$ ist $\sim \frac{3310}{2205}$, also ein Mittelwert für die stärksten σ-Komponenten.

4079,245 ist die Kombination ${}^{14}/_9 \cdot \frac{100}{63}$, wie 4018,108. Dem entspricht der gleiche Beobachtungsbefund bei beiden Linien.

4083,689 ist die Kombination $\frac{58}{35} \cdot \frac{100}{63}$, wie 4035,730. Daher gleicher Beobachtungsbefund bei beiden Linien.

Multiplett III.

Tabelle 15. 9 Linien[1]).

λ	Intensität	ν	λ	Intensität	ν
3577,880	6	27 941,57	3610,296	6	27 690,69
86,540	5	874,10	19,399	4	620,53
95,112	3	807,64	23,790	4	587,58
3607,530	6	711,92	29,739	3	542,37
08,484	6	704,60	—	—	—

Sämtliche Linien im Zeemaneffekt beobachtet.

3577,880 (Gr.T.: A^1_g), vollständig in 24 Komponenten aufgelöst.
Typus beob.: ± (**0,0768**) (0,2304) (0,3840) (0,5376) **0,9977** 1,151 1,304 1,458 1,620 1,770 ...
Hieraus: $g_x = 1{,}692 \sim {}^{12}/_7$ (= 1,714); $j_x = 4$; $g_y = 1{,}535 \sim {}^{14}/_9$ (= 1,555); $j_y = 5$.
Typus ber.: ± | (5) (15) (25) (35) **63** 73 83 93 103 113 123 133 | : 63.

[1]) Catalán, l. c., S. 151.

In Dezimalbruchform: $\pm$ (**0,0793**) (0,238) (0,397) (0,555) **1,000** 1,159 1,317 1,476 1,635 1,794 ...

Also Kombination: $n_{24}^6 \cdot n_{35}^6$.

3586,540 (Gr. T.: A_g^1), vollständig in 18 Komponenten aufgelöst. Messung nur in zweiter Ordnung möglich, da in dritter verdeckt.

Typus beob.: $\pm$ (**0,145**) (0,435) (0,725) **0,8495** 1,139 1,429 1,719 2,009 2,299.

Hieraus: $g_x = 1{,}864 \sim \frac{66}{35}$ (= 1,886), $j_x = 3$; $g_y = 1{,}574 \sim \frac{100}{63}$ (= 1,587), $j_y = 4$.

Typus ber.: $\pm$ | (**329**) (987) (1645) **1855** 2513 3171 3828 4485 5145 | : 2205.

In Dezimalbruchform: $\pm$ (**0,149**) (0,447) (0,745) **0,842** 1,139 1,438 1,736 2,035 2,333.

Also Kombination: $n_{23}^6 \cdot n_{34}^6$.

3595,112 (Gr. T.: A_g^1), vollständig in 12 Komponenten aufgelöst.

Typus beob.: $\pm$ (**0,3661**) **0,538** (1,105) 1,276 2,015 2,754.

Hieraus: $g_x = 2{,}375 \sim {}^{12}/_5$ (= 2,40), $j_x = 2$; $g_y = 1{,}644 \sim \frac{58}{35}$ (= 1,657), $j_y = 3$.

Typus ber.: $\pm$ | (13) **19** (39) 45 71 97 | : 35.

In Dezimalbruchform: $\pm$ (**0,371**) **0,543** (1,113) 1,285 2,027 2,769.

Also Kombination: $n_{22}^6 \cdot n_{33}^6$.

3607,530 (Gr. T.: $B_g^{1,2}$), wegen Störung nur kurzwellige σ-Gruppe vollständig aufgelöst, dies ermöglicht aber Rekonstruktion des ganzen Typus.

Typus beob.: $\pm \cdots$ (**0,421**) 1,308 1,429 1,550 **1,671** 1,792 1,913 2,034.

Hieraus: $g_x = 1{,}731 \sim \frac{12}{7}$ (= 1,714), $j_x = 4$; $g_y = 1{,}611 \sim \frac{100}{63}$ (= 1,587), $j_y = 4$.

Typus ber.: $\pm$ | (4) (12) (20) (**28**) 80 88 96 **104** 112 120 128 | : 63.

In Dezimalbruchform: $\pm$ (0,064) (0,191) (0,317) (**0,444**) 1,270 1,397 1,523 **1,651** 1,778 1,904 2,031.

Also Kombination: $n_{24}^6 \cdot n_{34}^6$.

3608,484 (Gr. T.: $B_g^{1,2}$, vollständig aufgelöst.

Typus beob.: $\pm$ (0,115) (0,345) (**0,571**) 1,319 1,549 **1,779** 2,009 2,240.

Hieraus: $g_x = 1{,}893 \sim \frac{66}{35}$ (= 1,886), $j_x = 3$; $g_y = 1{,}665 \sim \frac{58}{35}$ (= 1,657), $j_y = 3$.

Typus ber.: $\pm$ | (4) (12) (**20**) 46 54 **62** 70 78 | : 35.

In Dezimalbruchform: $\pm$ (0,114) (0,343) (**0,572**) 1,314 1,543 **1,771** 2,000 2,230.

Also Kombination: $n_{23}^6 \cdot n_{33}^6$.

3610,296 (Gr. T.: $B_g^{1,2}$), vollständig aufgelöst.

Typus beob.: $\pm$ (0,268) (**0,805**) 1,621 **2,152** 2,684.

Hieraus: $g_x = 2{,}420 \sim {}^{12}/_5$ (= 2,40), $j_x = 2$; $g_y = 1{,}886 \sim \frac{28}{15}$ (= 1,867), $j_y = 2$.

Typus ber.: $\pm$ | (4) (**12**) 24 **32** 40 | : 15.

In Dezimalbruchform: $\pm$ (0,266) (**0,800**) 1,800 **2,133** 2,666.

Also Kombination: $n_{22}^6 \cdot n_{32}^6$.

3619,399 (Gr. T.: A_g^1), **vollständig aufgelöst.**

Typus beob.: $\pm$ (**0,459**) **1,931** 2,869.

Hieraus: $g_x = 2{,}390 \sim \frac{12}{5}$ ($= 2{,}40$), $j_x = \mathbf{2}$; $g_y = 3{,}310 \sim {}^{10}/_{3}$ ($= 3{,}338$), $j_y = \mathbf{1}$.

Typus ber.: $\pm$ | (7) **29** 43 |: 15.

In Dezimalbruchform: $\pm$ (**0,466**) **1,933** 2,866.

Also Kombination: $n_{22}^6 . n_{31}^6$.

3623,790 (Gr. T.: A_g^2 „Pseudotriplett"), ziemlich scharfes Triplett.

Typus beob.: $\pm$ (0) 1,885.

Aus den bisherigen Kombinationen ergibt sich mit Notwendigkeit für die Linie die Kombination: $n_{23}^6 . n_{32}^6 = \frac{66}{35} \cdot \frac{28}{15}$.

Also Typus ber.: $\pm$ | (1) (3) 195 197 199 **201** |: 105.

In Dezimalbruchform: $\pm$ (**0,0095**) (0,0286) 1,857 1,876 1,895 **1,914**, was mit der Beobachtung durchaus übereinstimmt, da der Komponentenabstand $e = \frac{2}{105} \cdot a$ auch nicht andeutungsweise in Erscheinung treten kann.

3629,739 (Gr. T.: A_g^2 „Pseudotriplett"), ziemlich scharfes Triplett.

Typus beob.: $\pm$ (0) 1,769. Aus dem vorigen ergibt sich für die Linie die Kombination: $n_{24}^6 . n_{33}^6 = {}^{12}/_{7} . {}^{58}/_{35}$.

Typus ber.: $\pm$ | (1) (3) (5) 55 57 59 61 63 **65** |: 63.

In Dezimalbruchform: $\pm$ (**0,029**) (0,086) (0,143) 1,57 1,63 1,69 1,74 1,80 **1,86.**

Auch hiermit ist die Beobachtung in guter Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß der Komponentenabstand $e = \frac{2}{63} \cdot a$ nicht getrennt werden kann.

Die Linien des Multipletts III liefern somit eindeutig folgendes Termschema:

Tabelle 16.

j	1	2	3	4	5	
g_x		$\frac{12}{5}$	$\frac{66}{35}$	$\frac{12}{7}$		$\left[n_2^6, j = 2, 3, 4.\right]$
g_y	$\frac{10}{3}$	$\frac{28}{15}$	$\frac{58}{35}$	$\frac{100}{63}$	$\frac{14}{9}$	$\left[n_3^6, j = 1, 2, 3, 4, 5.\right]$

Dies ist in der Tat Zeile 2 und 3 der Sextetts in Tabelle 3 von Herrn Landé, in dem Termschema ist zugleich das von Herrn Catalán angegebene Linienschema der Schwingungszahlen [1]) enthalten. Aus diesem folgt das Intervallverhältnis:

[1]) l. c., S. 151.

$$(n^6_{23} - n^6_{24}) : (n^6_{22} - n^6_{23}) = 162{,}20 : 103{,}07 = \frac{7 : 4{,}5 \text{ beob.}}{7 : \ 5 \text{ theor. n. Landé.}}$$

$$(n^6_{34} - n^6_{35}) : (n^6_{33} - n^6_{34}) : (n^6_{32} - n^6_{33}) : (n^6_{31} - n^6_{32}) = 229{,}65 : 169{,}53 : 116{,}98 : 68{,}67$$
$$= \frac{9 : 6{,}6 : 4{,}6 : 2{,}7 \text{ beob.}}{9 : 7 : 5 : 3 \text{ theor. n. Landé.}}$$

Die Schwingungsdifferenzen der Reihe $k = 3$ sind identisch mit den des vorangehenden Multipletts II, Reihe D_i.

Multiplett IV.

8 Linien.

Dieses Multiplett wird von Herrn Catalán[1]) nicht angegeben. Seine Nachweisung an dieser Stelle bezweckt nicht so sehr die Vervollständigung des Seriensystems von Mn, weil dieses Ziel nicht zu den Aufgaben des vorliegenden ersten Teils dieses Aufsatzes gehört, sie soll vielmehr nur dartun, mit welcher Sicherheit und Leichtigkeit der Zeemaneffekt an Hand des allgemeinen Landéschen Schemas der Termaufspaltungen in die spektraltheoretischen Zusammenhänge unbekannter Spektren einzudringen erlaubt. Die Klarstellung dieses Multipletts IV ist zugleich ein Beweis für die Richtigkeit der Termaufspaltungsgrößen der Quartetts in Tabelle 3 von Herrn Landé wie auch ein sicherer Nachweis des Vorkommens dieser Multiplizitätsklasse $r = 4$ im Mn-Spektrum.

Tabelle 17.

λ [2])	Intensität [3])	ν_{vac}	λ	Intensität	ν_{vac}
4235,125	8	23 605,43	4265,920	9	23 435,03
35,306	10	604,41	81,097	9	351,95
39,723	7	579,83	84,084	3	335,68
57,653	8	480,53	4312,546	2	181,66

Sämtliche Linien im Zeemaneffekt beobachtet.

4235,125 (Gr. T.: A^1_g), vollständig aufgelöst, schwach, zum Teil von nächster Linie überlagert.

Typus beob.: ± (**0,163**) (0,489) **0,890** 1,216 1,542 1,868.

Hieraus: $g_x = 1{,}705 \sim \frac{26}{15}$ (= 1,733), $j_x = \mathbf{2}$; $g_y = 1{,}379 \sim \frac{48}{35}$ (= 1,371), $j_y = \mathbf{3}$.

Typus ber.: ± | (**17**) 51 **93** 127 161 195 | : 105.

In Dezimalbruchform: ± (**0,162**) (0,486) **0,886** 1,210 1,533 1,856.

Kombination: $^{26}/_{15} \cdot {}^{48}/_{35} = n^4_{22} \cdot n^4_{33}$.

---

[1]) Vgl. seine hierauf bezüglichen Angaben l. c. S. 157.

[2]) Wellenlängen nach Kilby, abgedruckt bei Kayser, Handbuch der Spektroskopie V, S. 742.

[3]) Nach Beobachtung von Verf.

4235,306 (Gr. T.: A_g^1), vollständig aufgelöst, vgl. vorangehende Linie.
Typus beob.: ± **(0,0865)** (0,2595) (0,4325) **0,995** 1,168 1,341 1,514 ...
Hieraus: $g_x = 1{,}600 = {}^8/_5$, $j_x = 3$; $g_y = 1{,}427 \sim {}^{10}/_7$ (= 1,429), $j_y = 4$.
Typus ber.: ± | **(3)** (9) (15) **35** 41 47 53 59 65 |: 35.
In Dezimalbruchform: ± **(0,0857)** (0,257) 0,429) **1,00** 1,171 1,343 1,514 1,686 1,857.
Kombination: ${}^8/_5 \cdot {}^{10}/_7 = n_{23}^4 \cdot n_{34}^4$.

4239,723 (Gr. T.: A_g^1), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: **0,4623** **(0,7356)** 1,895.
Hieraus: $g_x = 2{,}669 \sim {}^8/_3$ (= 2,667), $j_x = 1$; $g_y = 1{,}198 \sim {}^6/_5$ (= 1,20), $j_y = 2$.
Typus ber.: ± | **7** **(11)** 29 |: 15.
In Dezimalbruchform: ± **0,467** **(0,733)** 1,933.
Kombination: ${}^8/_3 \cdot {}^6/_5 = n_{21}^4 \cdot n_{32}^4$.

4257,653 (Gr. T.: $B_g^{1,2}$), 2 π- und 2 σ-Komponenten identischer Lage!
Typus beob.: ± **(1,332)** **1,332.**
Hieraus: $g_x = 2{,}664 \sim {}^8/_3$ (= 2,666), $j_x = 1$; $g_y = 0$, $j_y = 1$.
Typus ber.: ± | (4) **4** |: 3.
In Dezimalbruchform: ± **(1,333)** **1,333.**
Kombination: ${}^8/_3 \cdot 0 = n_{21}^4 \cdot n_{31}^4$.

4265,920 (Gr. T.: $B_g^{1,2}$), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: ± **(0,794)** 0,926 **1,456** 1,986.
Hieraus: $g_x = 1{,}721 \sim {}^{26}/_{15}$ (= 1,733), $j_x = 2$; $g_y = 1{,}192 \sim {}^6/_5$ (= 1,20), $j_y = 2$.
Typus ber.: ± | (4) **(12)** 14 **22** 30 |: 15.
In Dezimalbruchform: ± (0,2667) **(0,800)** **0,933** 1,466 2,00.
Kombination: ${}^{26}/_{15} \cdot {}^6/_5 = n_{22}^4 \cdot n_{32}^4$.

4281,097 (Gr. T.: $B_g^{1,2}$), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: ± (0,1113) (0,3375) **(0,5637)** 1,030 1,256, **1,482** 1,709 1,935.
Hieraus: $g_x = 1{,}595 \sim {}^8/_5$ (= 1,60), $j_x = 3$; $g_y = 1{,}370 \sim {}^{48}/_{35}$ (= 1,371), $j_y = 3$.
Typus ber.: ± | (4) (12) **(20)** 36 44 **52** 60 68 |: 35.
In Dezimalbruchform: ± (0,1143) (0,3429) **(0,5715)** 1,029 1,257 **1,486** 1,714 1,943.
Kombination: ${}^8/_5 \cdot {}^{48}/_{35} = n_{23}^4 \cdot n_{33}^4$.

4284,084 (Gr. T.: A_g^2), vollständig aufgelöst; π- und innere σ-Komponenten identisch!
Typus beob.: ± **(0,861)** 0,861 **2,575.**
Hieraus: $g_x = 1{,}714 \sim {}^{26}/_{15}$ (= 1,730), $j_x = 2$; $g_y = 0{,}008 \sim 0{,}0$; $j_y = 1$.
Typus ber.: ± | **(13)** 13 **39** |: 15.
In Dezimalbruchform: ± (0,867) 0,867 **2,601.**
Kombination: ${}^{26}/_{15} \cdot 0 = n_{22}^4 \cdot n_{31}^4$.

4312,546 (Gr. T.: $A)_g^1$, vollständig aufgelöst, sehr schwach, π-Komponenten nur in I, σ-Komponenten in I. und II. Ordnung meßbar.
Typus beob.: ± | **(0,206)** (0,618) 1,385 1,797 **2,209.**

Hieraus: $g_x = 1{,}591 \sim {}^8/_5$ (= 1,60), $j_x = 3$; $j_y = 1{,}180 \sim {}^6/_5$ (= 1,20), $j_y = 2$.

Typus ber.: $\pm$ | (1) (3) 5 7 9 **11** | : 5.

In Dezimalbruchform: $\pm$ (**0,2**) (0,6) 1,0 1,4 1,8 **2,2**.

Kombination: ${}^8/_5 \cdot {}^6/_5 = n^4_{23} \cdot n^4_{32}$.

Die abgeleiteten Termgrößen ergeben mithin das Schema:

Tabelle 18.

j	1	2	3	4	
g_x	$^8/_3$	$^{26}/_{15}$	$^8/_5$		$[n^4_2,\ j = 1, 2, 3]$
g_y	0	$^6/_5$	$^{48}/_{35}$	$^{10}/_7$	$[n^4_3,\ j = 1, 2, 3, 4]$

identisch mit Zeile 2 und 3 der Quartetts der Tabelle 3 von Herrn Landé. Aus dem Schema folgt mit Hilfe der Schwingungszahlen der Tabelle 17 das Linienschema (Intensitäten, ν- und $\delta\nu$-Werte):

Tabelle 19.

n^4_{21}		n^4_{22}		n^4_{23}	
				(10) 23 604,41	$n^4_{3\,4}$
				252,46	
		(8) 23 605,43	*253,48*	(9) 23 351,95	$n^4_{3\,3}$
		170,40		*170,29*	
(7) 23 579,83	*144,80*	(9) 23 435,08	*253,37*	(2) 23 181,66	$n^4_{3\,2}$
99,30		*99,35*			
(8) 23 480,53	*144,85*	(3) 23 335,68			$n^4_{3\,1}$

Intervallverhältnis:

$$(n^4_{22} - n^4_{23}) : (n^4_{21} - n^4_{22}) = 253{,}42 : 144{,}83 = \frac{5 : 2{,}9 \text{ beob.}}{5 : 3 \text{ theor. n. Landé.}}$$

$$(n^4_{33} - n^4_{34}) : (n^4_{32} - n^4_{33}) : (n^4_{31} - n^4_{32}) = 252{,}46 : 170{,}35 : 99{,}33$$

$$= \frac{7 : 4{,}8 : 2{,}8 \text{ beob.}}{7 : 5 : 3 \text{ theor. n. Landé.}}$$

2. Funkenspektrum.

Herr Catalán [1]) weist im Funkenspektrum des Mn unter Beifügung der entsprechenden Linienschemata zwei Grundtripletts und zwei an diese sich anschließende Multipletts von je neun Linien nach; durch den Bau dieser Gruppen wird er zu dem Schluß ge-

[1]) l. c., S. 159 ff.

führt, daß im Mn Bogen- und Funkenspektrum nach dem gleichen Plan angelegt seien. Herr Sommerfeld[1]) schließt sich dieser Auffassung im großen Ganzen an und sieht die Ursache der Gleichartigkeit des Mn- und Mn^+-Spektrums darin, daß Mn im periodischen System in der Nähe der Gruppe ausgesprochen paramagnetischer Elemente steht, wo beim Hinzukommen eines weiteren äußeren Elektrons eine gewisse Umordnung im Atominnern vorauszusehen ist. Die Frage, ob die Spektra von Mn und Mn^+ mehr oder weniger gleichartig sind oder nicht, ist offenbar identisch damit, ob für Mn der Sommerfeld-Kosselsche „Wechselsatz“ [2]) gilt oder durchbrochen ist. Der Zeemaneffekt liefert den eindeutigen und sicheren Beweis, daß der Wechselsatz für Mn streng gültig ist; im Bogenspektrum des Mn fanden sich nur geradzahlige Multiplizitäten, im Funkenspektrum treten nur ungeradzahlige auf, deren Zeemantypen mit den von Fräulein Gieseler[3]) im Bogenspektrum des Cr gefundenen genau übereinstimmen.

A. Triplettsysteme.

Tabelle 20[4]).

Triplett I⁺				Triplett II⁺ (inverses Triplett)			
λ	Intensität	ν	$\Delta\nu$	λ	Intensität	ν	$\Delta\nu$
2949,207	10	33 897,54	} 114,08	2576,116	10	33 806,52	} 263,58
39,315	9	34 011,62	} 72,45	93,734	9	542,94	} 176,91
33,066	8	084,07		2605,695	9	366,03	

Sämtliche Linien in reinem Mn breit umgekehrt, in Mischung mit viel Pb scharf und ohne Umkehrung.

2949,207 (Gr. T.: A_u^1), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: $\pm$ | (0) (0,336) (0,672) **0,995** 1,331 1,667 2,003 . . .
Hieraus: $g_x = 2{,}003 \sim {}^2/_1$, $j_x = 2$; $g_y = 1{,}667 = {}^5/_3$, $j_y = 3$.
Typus ber.: $\pm$ | **(0)** (1) (2) **3** 4 5 6 7 | : 3[5]).
In Dezimalbruchform: $\pm$ **(0,0)** (0,333) (0,667) **1,00** 1,333 1,667 2,00 2,333.

2939,315 (Gr. T.: $B_u^{1,2}$), nicht in allen Komponenten aufgelöst.
Typus beob.: $\pm \cdots$ **(0,331)** $\cdots$ **1,837 2,01**.
Hieraus: $g_x = \cdots 2{,}01$, $j_x = 3$; $g_y = 1{,}837$, $j_y = 3$.
Typus ber.: $\pm$ | (1) **(2)** 10 **11 12** 13 | : 6[6]).
In Dezimalbruchform: $\pm$ (0,167) **(0,334)** 1,667 **1,833 2,00** 2,167.

---

[1]) l. c., S. 49.
[2]) Nach diesem müßte das Funkenspektrum des Mn durchgängig dem Bogenspektrum des Cr analog sein.
[3]) l. c., S. 153 ff.
[4]) Nach Catalán, l. c., S. 160.
[5]) Identisch mit Cr 4497,025 und 5208,598.
[6]) Identisch mit Cr 4546,218 und 5206,215.

2933,066 (Gr.T.: A_u^1), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: $\pm$ (0) (0,501) **1,490** 1,991 2,492.
Hieraus: $g_x = 1{,}99 \sim {}^2/_1$, $j_x = 2$; $g_y = 2{,}492 \sim {}^5/_2$ (= 2,5), $j_y = 1$.
Typus ber.: $\pm$ | (0) (1) **3** 4 5 | : 2[1]).
In Dezimalbruchform: $\pm$ (0,0) (0,5) **1,5** 2,0 2,5.

Tabelle 21.

Zusammenstellung der Termbestimmungsgrößen für Triplett I⁺.

j	1	2	3	
g_x		2		$[n_{12}^5]$
g_y	$^5/_2$	$^{11}/_6$	$^5/_3$	$[n_{2,j=1,2,3}^5]$

Dies ist genau Zeile 1 und 2 der Quintetts in Tabelle 3 von Herrn Landé.

Intervallverhältnis:

$$(n_{22}^5 - n_{23}^5) : (n_{21}^5 - n_{22}^5) = 114{,}08 : 72{,}45 = \frac{3:1{,}9 \quad \text{beob.}}{3:2 \quad \text{theor. nach Landé.}}$$

Triplett II⁺ [2]).

2576,116 (Gr.T.: A_u^1), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: $\pm$ (0) (0,248) (0,496) (0,744) **0,992** 1,240 1,488 1,736 . . .
Hieraus: $g_x = 1{,}984 \sim {}^2/_1$, $j_x = 3$; $g_y = 1{,}736 \sim {}^7/_4$ (= 1,75), $j_y = 4$.
Typus ber.: $\pm$ | (0) (1) (2) (3) **4** 5 6 7 8 9 10 | : 4.
In Dezimalbruchform:: $\pm$ (0,0) (0,25) (0,5) (0,75) **1,0** 1,25 1,50 1,75 2,0 2,25 2,5.

2593,734 (Gr.T.: $B_u^{1,2}$), gestört und nicht in allen Komponenten aufgelöst.
Typus beob.: $\pm$ ⋯ (0,495) ⋯ **1,760 1,920** ⋯
Hieraus: $g_x = 1{,}920$, $g_y = 1{,}760$; $j_x = j_y = 3$.
Typus ber.: $\pm$ | (2) (4) (6) 17 19 **21 23** 25 27 | : 12.
In Dezimalbruchform: $\pm$ (0,167) (0,334) (0,500) 1,417 1,584 **1,750 1,916** 2,083 2,250.

2605,695 (Gr.T.: A_u^1), vollständig aufgelöst, jedoch etwas diffus.
Typus beob.: $\pm$ (0,0) (0,347) (0,694) **1,275** 1,622 1,969 2,316 ...
Hieraus: $g_x = 1{,}970 \sim {}^2/_1$, $j_x = 3$; $g_y = 2{,}317 \sim {}^7/_3$ (= 2,333), $j_y = 2$.
Typus ber.: $\pm$ | (0) (1) (2) **4** 5 6 7 8 | : 3.
In Dezimalbruchform: $\pm$ (0,0) (0,333) 0,666) **1,333** 1,667 2,00 2,33 2,67.

Tabelle 22.

Zusammenstellung der Termaufspaltungsgrößen für Triplett II⁺.

j	2	3	4	
g_x		2		$[n_{13}^7]$
g_y	$^7/_3$	$^{23}/_{12}$	$^7/_4$	$[n_{2,j=2,3,4}^7]$

Dies ist genau Zeile 1 und 2 der Septetts in Tabelle 3 von Herrn Landé.

1) Identisch mit Cr 4580,218.

2) Das entsprechende Triplett des Cr ist von Frl. Gieseler in jüngster Zeit gleichfalls gefunden worden.

Intervallverhältnis:

$$(n_{23}^7 - n_{24}^7):(n_{22}^7 - n_{23}^7) = 263{,}58:176{,}91 = \frac{4:2{,}7}{4:3} \quad \begin{matrix}\text{beob.}\\ \text{theor. nach Landé.}\end{matrix}$$

B. Multipletts.

Multiplett I+.

Tabelle 23. 9 Linien[1]).

	λ	Intensität	ν		λ	Intensität	ν
1	3497,540	6	28 583,37	6	3474,139	6	28 775,90
2	96,815	4	589,30	7	74,050	7	776,65
3	95,840	8	597,26	8	60,332	8	890,71
4	88,618	8	655,89	9	41,999	9	29 045,93
5	82,918	7	703,37				

Die Linien 2, 6 und 7 konnten wegen Überlagerung nicht im Zeemaneffekt gemessen werden, jedoch genügen die übrigen, um die Termaufspaltungen der ganzen Gruppe sicherzustellen.

3497,540 (Gr. T.: A_u^2), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: ± **(0)** (0,332) 1,493 1,825 **2,157**.
Hieraus: $g_x = 1{,}825 \sim {}^{11}/_6\ (= 1{,}833)$, $j_x = \mathbf{2}$; $g_y = 1{,}493 \sim {}^3/_2\ (= 1{,}5)$, $j_y = \mathbf{1}$.
Typus ber.: ± | **(0)** (2) 9 11 **13** | : 6[2]).
In Dezimalbruchform: ± **(0,0)** (0,333) 1,5 1,833 **2,166**.

3495,840 (Gr. T.: $A_u^{1,2}$), Triplett.
Typus beob.: ± (0) 2,498.
Hieraus: $g_x = 2{,}498 \sim {}^5/_2$, $j_x = \mathbf{1}$; $g_y = 0$, $j_y = 0$.
Typus ber.: ± | (0) 5 | : 2[3]).
In Dezimalbruchform: ± (0,0) 2,5.

3488,618 (Gr. T.: $B_u^{1,2}$), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: ± **(0,9987)** **1,499** **2,498**.
Hieraus: $g_x = 2{,}498 \sim {}^5/_2$, $j_x = \mathbf{1}$; $g_y = 1{,}499 \sim {}^3/_2$, $j_y = \mathbf{1}$.
Typus ber.: ± | **(2)** **3** **5** | : 2[4]).
In Dezimalbruchform: ± **(1,0)** **1,5** **2,5**.

3482,918 (Gr. T.: $B_u^{1,2}$), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: ± (0,3312) **(0,6624)** 1,165 **1,496** **1,827** 2,158.
Hieraus: $g_x = 1{,}827 \sim {}^{11}/_6\ (= 1{,}833)$, $j_x = \mathbf{2}$; $g_y = 1{,}496 \sim {}^3/_2$, $j_y = \mathbf{2}$.
Typus ber.: ± | (2) **(4)** 7 **9** **11** 13 | : 6[5]).
In Dezimalbruchform: ± (0,333) **(0,666)** 1,166 **1,50** **1,833** 2,167.

---

1) Catalán, l. c., S. 161 f.
2) Identisch mit Cr 4591,57.
3) Identisch mit Cr 4613,54.
4) Identisch mit Cr 4626,357.
5) Identisch mit Cr 4616,303.

3460,332 (Gr.T.: A_u^1), vollständig aufgelöst.
Typus beob.: $\pm$(0,0) (0,329) (0,658) **0,8294** 1,159 1,488 1,817 ...
Hieraus: $g_x = 1{,}820 \sim {}^{11}/_6$ ($= 1{,}833$), $j_x = 2$; $g_y = 1{,}488 \sim {}^3/_2$, $j_y = 3$.
Typus ber.: $\pm$| (0) (2) (4) **5** 7 9 11 13 | : 6[1]).
In Dezimalbruchform: $\pm$(0,0) (0,333) (0,666) **0,833** 1,166 1,50 1,833 2,167.

3441,999 (Gr.T.: A_u^1), π-Komponenten vollständig, σ-Komponenten nur teilweise aufgelöst wegen Störung.
Typus beob.: $\pm$(0,0) (0,1655) (0,331) (0,4965) **0,9992** 1,165 1,330, 1,496 ...
Hieraus: $g_x = 1{,}661 \sim {}^5/_3$ ($= 1{,}666$), $j_x = 3$; $g_y = 1{,}496 \sim {}^3/_2$, $j_y = 4$.
Typus ber.: $\pm$| (0) (1) (2) (3) **6** 7 8 9 10 11 12 : 6[2]).
In Dezimalbruchform: $\pm$(0,0) (0,166) (0,332) (0,498) **1,00** 1,166 1,333 1,50 1,66 1,83|2,00.

Tabelle 24. Zusammenstellung der Termaufspaltungsgrößen von Multiplett I⁺.

j	0	1	2	3	4	
g_x		$^5/_2$	$^{11}/_6$	$^5/_3$		$[n^5_{2,\,j = 1,2,3}]$
g_y	0	$^3/_2$	$^3/_2$	$^3/_2$	$^3/_2$	$[n^5_{3,\,j = 0,1,2,3,4}]$

Dies ist genau Zeile 2 und 3 der Quintetts in Tabelle 3 von Herrn Landé.

Damit ist auch durch den Zeemaneffekt das Linienschema für Multiplett I⁺ festgelegt übereinstimmend mit dem von Herrn Catalán[3]) gegebenen.

Intervallverhältnisse:

1. Für $n^5_{2,j}$ identisch mit Triplett I⁺: 114,07 : 72,53 = 3 : 1,9.
2. $(n^5_{33} - n^5_{34}) : (n^5_{32} - n^5_{33}) : (n^5_{31} - n^5_{32}) : (n^5_{30} - n^5_{31}) = 269{,}28 : 187{,}35 : 120{,}00 : 58{,}63$

$$= \frac{4 : 2{,}8 : 1{,}8 : 0{,}88 \text{ beob.}}{4 : 3 : 2 : 1 \text{ theoretisch nach Landé.}}$$

Multiplett II⁺ [4]) ($\lambda = 2427$—2453 Å.-E.) hängt in gleicher Weise mit Triplett II⁺ zusammen, wie Multiplett I⁺ mit Triplett I⁺, also ist Multiplett II⁺ unzweifelhaft die Kombination $n^7_{2,j=2,3,4} \cdot n^7_{3,j=1,2,3,4,5}$. Der Zeemaneffekt ist hier nur qualitativ — und auch dies nur teilweise — zu prüfen, weil die neun Linien des Multipletts II⁺ in drei Gruppen von je drei sehr engen Tripletts gelagert sind und ihre Zeemantypen sich gegenseitig größtenteils überdecken.

[1]) Identisch mit Cr 4652,339.
[2]) Identisch mit Cr 4646,351.
[3]) l. c., S. 162.
[4]) Vgl. Catalán, l. c., S. 162.

Das Funkenspektrum des Mn weist noch eine Anzahl weiterer Multipletts [1]) der ungeradzahligen Multiplizitätsklassen auf — so deutet z. B. die Linie 4472,80 mit dem Zeemantypus $\pm (0)\, 0 [!]$ auf die Kombination $g_x = 0$, $g_y = 0 = n_{30}^5 \cdot n_{41}^5$ hin —, worüber Teil II im einzelnen Bericht geben wird.

Herr Catalán [2]) erblickt u. a. einen Beweis der Gleichartigkeit der Spektra von Mn und Mn^+ in der nahen Gleichheit folgender mehrfach auftretender Termdifferenzreihen:

$$\frac{\text{Mn}\,^{3}):\ 229{,}70 \quad 169{,}5 \quad 116{,}96 \quad 68{,}75}{\text{Mn}^{+}\,^{4}):\ 269{,}28 \quad 187{,}34 \quad 120{,}00 \quad 58{,}63}.$$

Im Sinne der Intervallregel von Herrn Landé fanden wir in diesen Intervallreihen genähert die Verhältnisse: $\frac{9:7:5:3}{4:3:2:1}$, von denen das obenstehende den geradzahligen, das untere den ungeradzahligen Multiplizitätsklassen angehört. Gerade diese Intervallreihen sind mithin ein Beweis der Gültigkeit des Sommerfeld-Kosselschen Wechselsatzes, d. h. ein Ausdruck der grundsätzlichen Verschiedenheit des Mn- und Mn^+-Spektrums.

Die vorliegende Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt worden. Es sei Verf. gestattet, dem Institutsvorstande, Herrn Prof. Paschen herzlichsten Dank für die Überlassung aller erforderlichen Hilfsmittel und die vielfache persönliche Unterstützung aussprechen zu dürfen. In welchem Maße Verf. Herrn Landé zu danken hat, dürfte die Darstellung selbst deutlich genug erkennen lassen.

An einigen Aufnahmen hat sich Herr Dr. V. Dolejšek während seines vorübergehenden Aufenthalts in Tübingen beteiligt und insbesondere den größeren Anteil der mühevollen Arbeit des Identifizierens der Mn-Linien übernommen, auch ihm sei herzlichst hierfür gedankt. Für den experimentellen Teil der Untersuchung sowie für die Auswertung der Zeemantypen, die Berechnung der Termaufspaltungsgrößen und ihre Diskussion trägt Verf. allein die Verantwortung.

Tübingen, 1. März 1923.

Anhang.

1. Die hier abgedruckte Tabelle ist in der Anordnung und in allen Ziffern der Termaufspaltungsgrößen gleichlautend mit dem auf S. 192

---

[1]) Z. B. die höheren Termarten der Tripletts und Septetts.
[2]) l. c., S. 162.
[3]) Z. B. in Multiplett I und II.
[4]) In Multiplett I⁺.

1. Tabelle 3 aus „Linienstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts“ von A. Landé (dieses Heft S. 192).

$\Delta\nu$	= 1 :	2 :	3 :	4 :	5 :	6 :	7 :	
k \ j	0	1	2	3	4	5	6	7
						Singletts $r = 1$		
1	$\frac{0}{0}$							
2		1						
3			1					
4				1				
5					1			
						Tripletts $r = 3$		
1		2						
2	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$					
3		$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$				
4			$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{5}{4}$			
5				$\frac{3}{4}$	$\frac{21}{20}$	$\frac{6}{5}$		
						Quintetts $r = 5$		
1			2					
2		$\frac{5}{2}$	$\frac{11}{6}$	$\frac{5}{3}$				
3	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$			
4		0	1	$\frac{5}{4}$	$\frac{27}{20}$	$\frac{7}{5}$		
5			$\frac{1}{3}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{23}{20}$	$\frac{19}{15}$	$\frac{4}{3}$	
						Septetts $r = 7$		
1				2				
2			$\frac{7}{3}$	$\frac{23}{12}$	$\frac{7}{4}$			
3		3	2	$\frac{7}{4}$	$\frac{33}{20}$	$\frac{8}{5}$		
4	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	
5		$-\frac{1}{2}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{13}{10}$	$\frac{41}{30}$	$\frac{59}{42}$	$\frac{10}{7}$
k \ j	0	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta\nu$	= 1 :	2 :	3 :	4 :	5 :	6 :	7 :	

$\Delta\nu$	$= \frac{3}{2}$:	$\frac{5}{2}$:	$\frac{7}{2}$:	$\frac{9}{2}$:	$\frac{11}{2}$:	$\frac{13}{2}$:	$\frac{15}{2}$:		$\Delta\nu$
k \ j	1	2	3	4	5	6	7	8	j / k
						Dubletts $r = 2$			
1	2								1
2	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$							2
3		$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$						3
4			$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$					4
5				$\frac{8}{9}$	$\frac{10}{9}$				5
						Quartetts $r = 4$			
1		2							1
2	$\frac{8}{3}$	$\frac{26}{15}$	$\frac{8}{5}$						2
3	0	$\frac{6}{5}$	$\frac{48}{35}$	$\frac{10}{7}$					3
4		$\frac{2}{5}$	$\frac{36}{35}$	$\frac{78}{63}$	$\frac{4}{3}$				4
5			$\frac{4}{7}$	$\frac{62}{63}$	$\frac{116}{99}$	$\frac{14}{11}$			5
						Sextetts $r = 6$			
1			2						1
2		$\frac{12}{5}$	$\frac{66}{35}$	$\frac{12}{7}$					2
3	$\frac{10}{3}$	$\frac{28}{15}$	$\frac{58}{35}$	$\frac{100}{63}$	$\frac{14}{9}$				3
4	$-\frac{2}{3}$	$\frac{16}{15}$	$\frac{46}{35}$	$\frac{88}{63}$	$\frac{142}{99}$	$\frac{16}{11}$			4
5		0	$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$	$\frac{14}{11}$	$\frac{192}{143}$	$\frac{18}{13}$		5
						Oktetts $r = 8$			
1				2					1
2			$\frac{16}{7}$	$\frac{122}{63}$	$\frac{16}{9}$				2
3		$\frac{14}{5}$	$\frac{72}{35}$	$\frac{38}{21}$	$\frac{56}{33}$	$\frac{18}{11}$			3
4	4	2	$\frac{12}{7}$	$\frac{34}{21}$	$\frac{52}{33}$	$\frac{222}{143}$	$\frac{20}{13}$		4
5	$-\frac{4}{3}$	$\frac{14}{15}$	$\frac{44}{35}$	$\frac{86}{63}$	$\frac{140}{99}$	$\frac{206}{143}$	$\frac{284}{195}$	$\frac{22}{15}$	5
k \ j	1	2	3	4	5	6	7	8	j / k
$\Delta\nu$	$= \frac{3}{2}$:	$\frac{5}{2}$:	$\frac{7}{2}$:	$\frac{9}{2}$:	$\frac{11}{2}$:	$\frac{13}{2}$:	$\frac{15}{2}$:		$\Delta\nu$

enthaltenen Original, die Buchstabensymbole mit ihrem Ziffernsystem sind jedoch im Gegensatz zum Original der Termbezeichnung $n_{k,j}^{r}$ entsprechend (also r, j, k statt R, J, K) eingeführt, um das Aufsuchen der in der Form $n_{k,j}^{r}$ angegebenen beobachteten Termgrößen zu erleichtern. Sofern vor einem g-Wert negatives Vorzeichen steht, gilt dies nur für den betreffenden g-Wert selbst, nicht für die ganze Zeile.

2. Literatur zum Zeemaneffekt des Mn-Spektrums.

Zum Aufsuchen der Literatur wurde die für den Gebrauch außerordentlich bequeme, nach Elementen chronologisch geordnete Zusammenstellung von P. A. van der Harst, Warnemingen over de Spectra van Tin, Lood, Antimoon en Bismuth in de magnetisch veld (Dissert. Amsterdam 1919), S. 64 ff. benutzt.

[1] A. Michelson, Radiation in a magnetic field. Astrophys. Journ. **7**, 131, 1898; Phil. Mag. (5) **45**, 348, 1898.

[2] W. Preston, Radiation Phenomena in the magnetic field. Nature **59**, 224, 1899.

[3] Purvis, The influence of a Strong Magnetic Field on the Spark Spectra, of Titanium, Chromium and Manganese. Nature **75**, 189, 1906.

[3 a] Derselbe, Untersuchungen über die Zeemanphänomene. Phys. ZS. **8**, 594, 1907.

[4] W. Miller, Zeemaneffekt an Mangan und Chrom. Phys. ZS. **7**, 896, 1906.

[4 a] Derselbe, Zeemaneffekt an Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Mn, Cr. Ann. d. Phys. **24**, 105, 1907 (Dissert. Göttingen, 1907).

[5] H. D. Babcock, Note on the Grouping of Triplet Separations produced by a Magnetic Field. Astrophys. Journ. **34**, 288, 1911.

[6] O. Lüttig, Das Zeemanphänomen im sichtbaren Spektrum von Mangan und Argon. Dissert. Halle 1911.

[6 a] Derselbe, Ann. d. Phys. **38**, 43, 1912.

[1] Allgemeiner Nachweis mit Interferometer, daß viele Zeemantripletts feinere Struktur der Zeemankomponenten besitzen. Systematische Untersuchung des Mn-Spektrums ist nicht das Ziel der Arbeit.

[2, 3 u. 3 a] Diese Untersuchungen (Funke in Luft) decken die Feinstrukturen der beobachteten magnetischen „Tripletts" und „Quartetts" durchgängig nicht auf.

[4 u. 4 a] Desgleichen.

[5] Desgleichen.

[6 u. 6 a] Behandelt nur das sichtbare Spektrum. Benutzt als Lichtquelle den Michelsonschen Vakuumunterbrecher und kommt demgemäß zu weitergehenden Ergebnissen, als die Untersuchungen [2 bis 5], jedoch sind die wahren Feinstrukturen zumeist noch nicht aufgedeckt. (Weder qualitativ noch quantitativ. Vgl. z. B. die Angaben zu 4832 und 4754 Å.-E., die als diffuse Tripletts beschrieben werden, die möglicherweise neunfach sein könnten, ferner die Angaben bezüglich der engen Doppellinie 4235 Å.-E., von denen jede einzelne als normales Triplett beschrieben wird. Verf. kommt zu dem Schluß, daß die Mehrzahl aller Zeemaneffekte des Mn-Spektrums aus magnetischen Tripletts bestehe, weswegen eine Aufdeckung von Serienzusammenhängen kaum möglich sei.)

Kathodenfall und Glimmstromstärke in Quecksilberdampf.

Von **A. Günther-Schulze** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1923.)

Die Quecksilberdampfgleichrichter werden in der Sperrichtung durchlässig, sobald die in dieser Richtung zwischen den Elektroden liegende Spannung größer als der normale Kathodenfall ist. Es fließt dann in der Sperrichtung ein Glimmstrom, der erstens Energieverluste verursacht und zweitens als Vorläufer der Rückzündung anzusehen ist. Es erscheint deshalb wichtig, die Beziehung zwischen Kathodenfall und Glimmstromstärke in Quecksilberdampf an Eisenelektroden festzustellen. Da die Quecksilber-Groß-Gleichrichter sich nicht vollständig luftdicht machen lassen, so daß sich stets ein wenig Luft in ihnen befindet, wurde außerdem untersucht, wie der Zusatz geringer Menge Fremdgase auf die angegebene Beziehung wirkt.

Der Ermittlung definierter Werte der Beziehung zwischen Glimmstromstärke und Kathodenfall stehen Schwierigkeiten entgegen, die nicht immer genügend gewürdigt sind. Es ist üblich, diese Beziehung bequemlichkeitshalber in Abhängigkeit vom Druck darzustellen, obwohl sie nicht von diesem, sondern von der freien Weglänge der Moleküle, also von der Dichte und der Temperatur abhängig ist.

Nun findet an der Kathode ein beträchtlicher Energieverbrauch, beispielsweise bei 10 mA Glimmstrom und 1000 Volt Kathodenfall ein Energieverbrauch von 10 Watt statt. Diese Energie geht größtenteils in Wärme über und muß durch Leitung und Strahlung aus dem Innern des Gefäßes entfernt werden.

Ist nun das Versuchsgefäß ein zylindrisches kurzes Glasrohr, an dessen einem Ende die den Querschnitt ausfüllende Kathode und an dessen anderem Ende sich die Anode befindet, so wird die Temperatur im Innern des Gefäßes nicht sehr variieren, also auch die Dichte des Gases räumlich ziemlich konstant sein und dem bei Beginn des Versuches gemessenen Gasdruck entsprechen. Hat die Kathode außerdem eine große Wärmekapazität und wird kurz nach dem Einschalten beobachtet, so ist die Übertemperatur des Gefäßes nicht sehr groß. Es kann also annähernd mit der dem gemessenen Druck bei Zimmertemperatur entsprechenden freien Weglänge gerechnet werden. Dafür hat das Gefäß den großen Nachteil, daß sich überall die Glaswand mit störenden Wandladungen in der Nähe der Entladungsbahn befindet.

Ist dagegen das Gefäß eine große Glaskugel, in deren Mitte sich die Kathode befindet, so daß Wandstörungen vermieden sind, und ist die Wärmekapazität der Kathode klein, so daß sie schnell erwärmt wird, so besteht ein sehr beträchtliches Temperaturgefälle und infolgedessen auch Dichtegefälle von der Umgebung der Kathode bis zur Glaswand. In der unmittelbaren Umgebung der Kathode herrscht durchaus nicht die dem gemessenen Druck bei Zimmertemperatur entsprechende Dichte. Eine Überschlagsrechnung ergibt beispielsweise bei Stickstoff, daß eine Erhöhung der Temperatur in der Umgebung der Kathode auf 240° C genügt, um die freie Weglänge dort doppelt so groß werden zu lassen als die mittlere freie Weglänge im Gefäß. Da nun der Energieverbrauch der Kathodenentladung beschleunigt mit der Glimmstromstärke steigt, so ist auch die Beziehung zwischen Kathodenfall und Glimmstromstärke bei konstantem Druck von der Form und Größe des Gefäßes abhängig.

Geht man von einem Gas zu einem anderen über, so ändert sich die Wärmeleitfähigkeit und infolgedessen die Übertemperatur an der Kathode, so daß auch in die Abhängigkeit des Kathodenfalls von der Gasart diese Störung hineingeht. Die Kathode nimmt etwa 50 Proz. der Kathodenfallenergie auf [1]). Wird in der großen Glaskugel eine massive Elektrode großer Wärmekapazität verwendet, und schnell gemessen, so wird die Übertemperatur der Kathodenumgebung geringer als bei Verwendung einer kleinen Kathode sein, aber zu vernachlässigen ist sie auch in diesem Falle keineswegs.

Die beiden erwähnten Gefäße, das kurze zylindrische Gefäß mit der Kathode großer Wärmekapazität und das große kugelförmige Gefäß mit der Kathode kleiner Wärmekapazität, bilden also zwei Extreme, bei denen sich die maßgebenden freien Weglängen bei gleichem Druck um mehr als 100 Proz. unterscheiden können. Zwischen diesen Extremen liegen die wirklich gemessenen Werte der Literatur je nach der Länge, Form und dem Durchmesser des benutzten Gefäßes eingestreut. Infolgedessen sind die Messungsergebnisse von Autoren, die mit wesentlich verschiedenen Gefäßdimensionen gearbeitet haben, nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar [2]).

Für die im folgenden beschriebenen Versuche wurde als Gefäß eine sehr große Glaskugel von 40 cm Durchmesser und 34 Liter Inhalt benutzt. Die Kathode war ein kurzer Eisenzylinder, dessen Ab-

[1]) Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **15**, 8—23, 1923.

[2]) Eine umfassende kritische Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen über den Kathodenfall ist vor kurzem von R. Seeliger, Jahrb. d. Rad. u. El. **19**, 223, 1923 gegeben.



messungen in Fig. 1 wiedergegeben sind. Seine Wärmekapazität betrug 23 cal/Grad, seine Temperaturzunahme in der Minute bei Aufnahme von 10 Watt also 6° C. Die Glaskugel wurde in einen großen elektrischen Ofen mit kräftiger Ventilatorrührung eingebaut und vor dem Versuch sehr weitgehend entgast, indem sie während mehrerer Stunden mit Hilfe einer kräftigen Ölpumpe evakuiert wurde, während der Heizkasten sich auf 160° befand und die Glaskugel mit Lichtbogenströmen von zusammen 30 Amp. belastet war. Die Eisenkathode war für diese Lichtbogenströme Anode und wurde mehrere Stunden hindurch auf helle Rotglut erhitzt, was eine so wirksame Entgasung hervorrief, wie sie mit anderen Mitteln kaum zu erreichen ist[1]). Die Temperatur der Glaskugel wurde während der Heizung an verschiedenen Stellen mit geeichten Thermoelementen gemessen. Am niedrigsten war die Temperatur der aus etwa 2500 g Quecksilber bestehenden Anode am Boden des Gefäßes. Diese Temperatur wurde als maßgebend für den Dampfdruck des Quecksilbers angesehen, der mit ihrer Hilfe aus den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen wurde, und zwar wurde das Mittel der Werte von Hertz einerseits, Ramsay und Young andererseits verwendet. Während der Versuche wurde dauernd gepumpt. Der Spannungsverlust Anode — negatives Glimmlicht wurde mit Hilfe einer in das Glimmlicht tauchenden Sonde aus Eisendraht nach dem Kompensationsverfahren gemessen. Infolge der Vermeidung der Wandstörungen war der Spannungsabfall im Glimmlicht so gering, daß eine genaue Orientierung der Sonde auf der einen Glimmlichtkante nicht nötig war. Der Spannungsverlust in der 25 cm langen Gasstrecke vom Glimmlicht bis zum Anodenfall betrug bei 1 mm Quecksilberdampfdruck etwa 10 Volt, bei höheren Drucken entsprechend mehr.

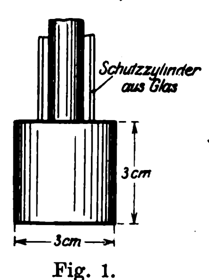


Fig. 1.

In dem Raum zwischen Anode und Kathode befanden sich sehr schöne helle Schichten grasgrüner Farbe von großer Ausdehnung, die teils konzentrische Kugelschalen um die Anode waren, teils verwickeltere, haubenartige Formen hatten und deren Anzahl von Gasdruck und Stromstärke abhängig war. Seltsamerweise hatten sie, soweit sich das mit einem Farbenspektroskop feststellen ließ, ein kontinuierliches Spektrum mit einem Maximum im Grün, dessen Intensität nach beiden Seiten schnell abklang[2]). Die Quecksilberlinien waren

[1]) Über die Wichtigkeit der Entgasung siehe Seeliger, l. c.
[2]) Siehe E. Warburg, Wied. Ann. **40**, 1, 1890.

nur ganz schwach darübergelagert. Die geringsten Beimengungen von Fremdgas verringerten die Breite und vermehrten die Zahl der Schichten. Bei etwas größeren, aber immer noch recht geringen Beimengungen von Fremdgasen verschwanden sie völlig; sie bilden also ein gutes Kriterium für die Reinheit des Quecksilberdampfes.

Um mit anderen Gasen vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die aus den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommenen Quecksilberdampfdrucke auf eine Temperatur von 18° durch Multiplikation mit dem Verhältnis der entsprechenden absoluten Temperaturen reduziert. Diese Werte sind unter p_{18} angegeben.

I. Normaler Kathodenfall. Folgende Werte des normalen Kathodenfalls wurden ermittelt:

t °C	p mm	p_{18} mm	V_k Volt
152,2	3,07	2,10	540
147,3	2,51	1,74	539
147,3	2,51	1,74	525
140,7	1,90	1,34	539
127,4	1,05	0,764	520
		Mittel:	533

Dieser Wert ist höher als der normale Kathodenfall irgend eines anderen Gases, soweit darüber bisher Messungen vorliegen. In Quecksilberdampf ist der normale Kathodenfall bisher von Warburg[1]) und Heuse[2]) gemessen. Warburg fand 340 Volt an einer Quecksilberkathode, Heuse 389 Volt an einer Eisenkathode. Daß der von mir gemessene Wert so viel höher liegt, dürfte vielleicht daran liegen, daß die Entgasung der Eisenkathode durch die vorherige stundenlange Erhitzung auf helle Rotglut sehr viel weiter getrieben war, als es bei den Versuchen von Heuse möglich war.

Zur Kontrolle wurde im gleichen Gefäß in der gleichen Versuchsanordnung bei Zimmertemperatur der normale Kathodenfall von Luft und von Wasserstoff an Eisen bestimmt.

Es ergab sich:

Druck	Kathodenfall		Von anderen Autoren gemessen
1,8—2,7 mm	Luft	357 Volt	340—350 Volt (an Platin) von Warburg 269 Volt (an Eisen) von Rottgardt
1,8—2,7 mm	Wasserstoff	281 Volt	290 Volt von Capstick 198 Volt von Rottgardt

[1]) E. Warburg, l. c.

[2]) W. Heuse, Ann. d. Phys. 5, 670, 1901.

Auch diese Werte unterschieden sich von den bisher gemessenen dadurch, daß die Kathode weitgehend entgast war. Andererseits enthielten die Gase jedoch die dem Dampfdruck des Quecksilbers bei Zimmertemperatur entsprechenden Mengen Quecksilberdampf.

II. Stromdichte des normalen Kathodenfalls.

t °C	p mm	p_{18} mm	i_0 mA/cm²	i_0/p_{18}
152,2	3,07	2,10	0,075	0,0357
147,3	2,51	1,74	0,0275	0,0158
140,7	1,90	1,336	0,0174	0,0130
133,5	1,38	0,987	0,0140	0,0142
127,4	1,05	0,764	0,0093	0,0122
115,3	0,595	0,446	0,0050	0,0112
102,2	0,303	0,236	0,0025	0,0106

Bei anderen Gasen hat sich der Quotient i_0/p als konstant herausgestellt. Vielleicht hat hier die notgedrungen veränderliche Temperatur die Konstanz gestört. Wieder wurde zum Vergleich im gleichen Gefäß bei Zimmertemperatur die Stromdichte beim normalen Kathodenfall in Luft und Wasserstoff gemessen. Es ergab sich:

	p mm	i_0 mA/cm²	i_0/p	
Luft	0,90	0,0463	0,0515	Mittel: 0,0524
	2,82	0,150	0,0532	
H	1,80	0,264	0,147	Mittel: 0,151
	2,71	0,420	0,155	

Hiernach ist die Stromdichte des normalen Kathodenfalls in Quecksilberdampf beträchtlich geringer als in Luft.

	p mm	p_{18} mm	d cm	$p_0 \cdot d$
1. Quecksilberdampf	3,07	2,10	0,150	0,315
	2,51	1,74	0,23	0,400
	1,90	1,34	0,47	0,553
	1,38	0,987	0,47	0,473
	0,60	0,446	0,90	0,401
	0,30	0,236	1,60	0,378
			Mittel:	0,420
2. Luft	—	0,904	0,595	0,538
	—	2,82	0,179	0,505
			Mittel:	0,522
3. H	—	1,81	0,513	0,928
	—	2,71	0,366	0,992
			Mittel:	0,960

III. Dicke des Fallraumes (Crookesschen Dunkelraumes) beim normalen Kathodenfall. Über die Dicke d des Fallraumes von der Kathodenoberfläche bis zur mehr oder weniger scharfen Kante des negativen Glimmlichtes[1]) ergab sich vorstehende Tabelle.

Die Dicken wurden mit einem Kathetometer gemessen, das 0,01 mm zu schätzen gestattete. Die Werte für Luft sind reichlich doppelt so groß, wie Hehl[2]) sie an einer Aluminiumkathode gemessen hat. Dieser gibt für $d \cdot p$ den Wert 0,245 für Luft, 0,900 für Wasserstoff an.

IV. Stromdichte des normalen Kathodenfalls. Die für verschiedene Dampfdrucke ermittelten Kurven des normalen Kathodenfalls als Funktion der Stromdichte sind in Fig. 2 zusammengestellt. Zugleich sind in dieser Figur nach dem Vorgang von Eisenmann[3]) die Asymptoten der Kurven, die man als Hyperbeln auffassen kann, eingezeichnet. Diese Kurven steigen ganz außerordentlich steil an. Für die Asymptoten ergaben sich folgende Werte für dE/di:

p mm	p_{18} mm	dE/di $\frac{\text{Volt}}{\text{mA/cm}^2}$
0,30	0,236	7120
0,60	0,446	5360
1,05	0,764	4120
1,38	0,987	2890
1,90	1,34	2380
2,51	1,74	2070
3,07	2,10	1260

Die Vergleichsmessungen für Luft und Wasserstoff ergaben:

	p mm	dE/di $\frac{\text{Volt}}{\text{mA/cm}^2}$
Luft . . .	0,90	147
	2,82	22
H	1,80	108
	2,71	61

Hiernach steigt der normale Kathodenfall bei Quecksilber mit der Stromdichte sehr viel schneller an als bei Luft und Wasserstoff. Zur Veranschaulichung sind in folgender Tabelle die für Spannungen

---

1) Seeliger, l. c.

2) Phys. ZS. 3, 547, 1902.

3) Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 297, 1912.

von 1000, 2000 und 3000 Volt bei einem Gasdruck von 1 mm berechneten Stromdichten zusammengestellt.

Gas		Quecksilberdampf	Luft	H
Stromdichte bei 1 mm Druck und einer Spannung von	1000 Volt	0,11 mA/cm²	4,0 mA/cm²	3,5 mA/cm²
	2000 „	0,44 „	12,0 „	8,6 „
	3000 „	0,79 „	19,2 „	15,0 „

Bei einem Groß-Gleichrichter, der 500 Amp. bei 1000 Volt Gleichspannung liefern soll, beträgt die Spannung an der Kathode in der Sperrichtung nahezu 2000 Volt. Haben die Eisenelektronen eine frei zugängliche Oberfläche von 750 cm², so beträgt demnach die Glimmstromstärke bei einem Quecksilberdampfdruck von 0,3 mm

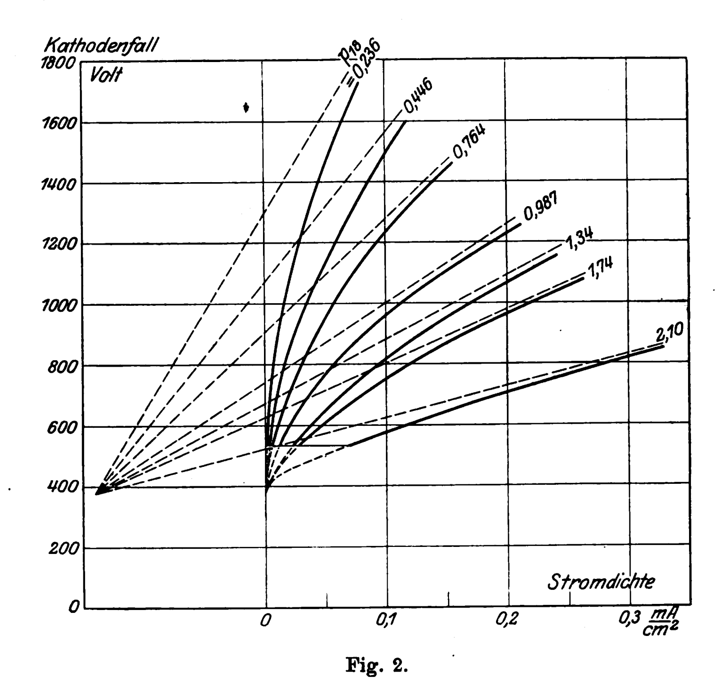


Fig. 2.

(p_{18} — 0,236 mm) 80 mA, der Energieverlust also $2000 \cdot 80 \cdot 10^{-3} = 100$ Watt gegenüber einem Energieverlust von $20 \cdot 500 = 10000$ Watt in der Flußrichtung. Demnach ist der Energieverlust durch die Glimmentladung selbst bei einer gleichzurichtenden Spannung von 2000 Volt gegenüber dem Verlust in der Flußrichtung zu vernachlässigen, wenn keine Fremdgase zugegen sind.

V. Einfluß des Zusatzes von Fremdgas. Wenn dem Quecksilberdampf steigende Mengen von Luft und Wasserstoff zugesetzt wurden, so zeigte sich folgendes:

	Hg π_{18} mm	Fremdgas p mm	Gesamtdruck P mm	Fremdgas in Proz. des Gesamtdruckes	Normaler Kathodenfall Volt	Stromdichte bei 900 Volt Kathodenfall mA/cm²
Luft	2,10	0	2,10	0	533	0,87
	1,90	0,113	2,013	5,6	—	0,425
	1,88	0,226	2,11	10,7	524	0,400
	1,65	0,452	2,10	21,5	—	0,450
	1,34	0,904	2,24	40,3	—	0,875
	0,00	0,904	0,904	100	357	3,00
	0,00	2,82	2,82	100	357	9,40
H	1,88	0,120	2,00	6,0	512	0,86
	1,84	0,226	2,07	10,9	—	0,43
	1,82	0,452	2,27	19,9	507	0,43
	1,58	0,904	2,48	36,4	—	0,50
	0,00	1,81	1,81	100	276	6,50
	0,00	2,71	2,71	100	287	13,0

Die Tabelle zeigt, daß sowohl der normale Kathodenfall als auch die Stromdichte des normalen Kathodenfalls durch prozentual mäßige Zusätze von Luft oder Wasserstoff nur wenig beeinflußt wird. Erst wenn die Dichte des Fremdgases ebenso groß wird, wie die des Quecksilbersdampfes, beginnt die Stromdichte merklich zu steigen. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangte Heuse[1]), der zu Stickstoff von 1,8 mm Druck durch Erhitzen des flüssiges Quecksilber enthaltenden Gefäßes steigende Mengen Quecksilberdampf fügte und fand, daß der Kathodenfall des Stickstoffs von 230 Volt erst bei einem Partialdruck des Quecksilbers von 0,33 mm merklich zu steigen beginnt.

Befinden sich also in einem Quecksilker-Groß-Gleichrichter geringe Mengen Luft, so steigern diese den Glimmstrom nicht merklich, wenn der Gleichrichter sich auf normalem Quecksilberdruck befindet, d. h. seit längerer Zeit mit Vollast im Betriebe ist, dagegen vermehren sie die schädlichen Glimmströme sehr, solange der Partialdruck des Quecksilbers noch sehr gering ist, d. h. also beim kalten Gleichrichter. Kurz nach dem Einschalten wird der Strom, da die Menge der verfügbaren Quecksilberatome noch sehr gering ist, vorwiegend durch die aus den Fremdgasen hervorgegangenen Ionen transportiert.

Theoretische Erwägungen. Aus den Messungen weitere Schlüsse für eine Theorie des Kathodenfalls zu ziehen, erscheint verfrüht. Nur auf einen Punkt möge hingewiesen werden. Seeliger[1])

---

[1]) l. c.

führt aus, daß unter anderem für die Höhe des normalen Kathodenfalls auch die Elektronenaffinität des Gases maßgebend sein dürfte.

Die vorstehenden Versuche weisen noch auf eine andere Ursache hin. Zweifellos muß der Kathodenfall so hoch sein, daß die Kationen an der Kathode irgendwie zu ionisieren vermögen. Dazu dürfte jedoch nicht nur eine bestimmte Mindestenergie, die Ionisierungsenergie, sondern auch eine bestimmte Mindestgeschwindigkeit erforderlich sein. Denn ein sehr schweres Masseteilchen, das die nötige kinetische Energie besitzt, aber dabei infolge seiner großen Masse nur eine geringe Geschwindigkeit hat, dürfte völlig außerstande sein, zu ionisieren, und diese Fähigkeit erst erlangen, wenn seine Geschwindigkeit so groß wird, daß es geschoßähnlich auf das getroffene Atom zu wirken vermag.

Nun nimmt Quecksilber unter den bisher untersuchten Gasen in der Tat dadurch eine extreme Stellung ein, daß die Masse seiner Atome sehr viel größer als die der Moleküle der anderen Gase ist. Nach vorstehendem müßte es also den in der Tat gemessenen hohen Kathodenfall haben, um die zum Ionisieren nötige Mindestgeschwindigkeit zu erreichen. Diese Annahme findet eine Stütze in den Versuchen von Gehlhoff und Rottgardt[1]), wonach der Kathodenfall in den Dämpfen der Alkalimetalle mit ihrem Atomgewicht, wenn auch unregelmäßig, so doch im ganzen stark ansteigt:

Metall	Normaler Kathodenfall
Na	115 Volt
K	80 "
Rb	395 "
Cs	325—350 "

Das entgegengesetzte Extrem, der Wasserstoff, läßt sich nicht zum Vergleich heranziehen, weil bei ihm ganz andere Verhältnisse vorliegen als bei den anderen Gasen. Während bei diesen überall die freie Weglänge der Elektronen viermal so groß ist wie die der Kationen, sind beim Wasserstoff die freien Weglängen nahezu gleich, denn das Wasserstoffkation, der nackte Kern, hat einen noch geringeren Querschnitt als das Elektron. Damit ändern sich aber die ganzen Entladungsverhältnisse im Gebiet des Kathodenfalls.

---

[1]) Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. 4, 1016, 1914.

Zusammenfassung.

1. Die Beziehung zwischen Glimmstromstärke und Kathodenfall hängt beträchtlich von der Form und Größe des benutzten Vakuumgefäßes ab.

2. Der normale Kathodenfall an einer Eisenkathode, die durch mehrstündiges Evakuieren bei heller Rotglut weitgehend entgast war, wurde im Mittel zu 533 Volt gemessen.

3. Im Gebiet des anomalen Kathodenfalls steigt der Kathodenfall mit der Stromdichte in Quecksilberdampf sehr viel schneller an als in Wasserstoff und Luft von gleichem Druck.

4. Zusatz von Luft und Wasserstoff zum Quecksilberdampf ändern sowohl den normalen Kathodenfall als auch die Stromdichte des anomalen Kathodenfalls erst dann merklich, wenn ihr Partialdruck etwa ebenso groß geworden ist, wie der des Quecksilberdampfes.

Der Lichtbogen in Gemischen von Quecksilberdampf und anderen Gasen.

Von **A. Günther-Schulze** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1923.)

In der Technik nimmt die Verwendung der Quecksilberdampfgleichrichter ständig zu. Während es bei den Gleichrichtern mit Glasgefäß keine große Schwierigkeit bildet, die störenden Fremdgase durch Ausheizen des Gefäßes unter Strombelastung hinreichend zu beseitigen und durch Abschmelzen des Gefäßes dauernd fern zu halten, ist es bei den Quecksilbergroßgleichrichtern, die aus einem Eisengefäß mit verschiedenen verschraubbaren Öffnungen bestehen, nicht möglich, völlige Vakuumdichtheit zu erreichen. Es wandert ein dauernder, wenn auch sehr geringer Luftstrom in diese Gefäße hinein, so daß eine Luftpumpe nicht zu entbehren ist. Außerdem kommt es gelegentlich vor, daß die Gefäßwände infolge plötzlicher starker Erhitzung größere Mengen Fremdgase abgeben.

Es erscheint deshalb von Wichtigkeit festzustellen, wie der Zusatz von Fremdgasen auf den Quecksilberdampflichtbogen wirkt.

Bei allen Untersuchungen von Entladungen in verdünnten Gasen besteht ein unangenehmes Dilemma. Werden die Versuche in einem großen kugelförmigen Gefäß ausgeführt, in dem sich die Elektroden nicht zu weit voneinander entfernt gegenüberstehen, so ist der störende Einfluß der Gefäßwände nahezu beseitigt, aber das Feld zwischen den Elektroden ist inhomogen.

Werden dagegen längere, zylinderförmige Glasröhren benutzt, so ist in ihnen das Feld nahezu homogen, aber die Gefäßwände stören.

Bisher ist fast stets der zweite Fall behandelt worden, der auch bei den Quecksilberdampfgleichrichtern mit Glasgefäß vorliegt, bei denen die Anoden in mehr oder weniger langen Glasarmen angeordnet sind.

Die Folgen dieses Verfahrens erhellen für den Quecksilberlichtbogen am besten aus folgendem Beispiel.

Fall A. 1. a und b in Fig. 1 seien zwei ebene Elektroden unendlicher Ausdehnung. Der Raum zwischen ihnen sei mit Quecksilberdampf gefüllt. Die freie Weglänge der Elektronen sei klein gegen den Elektrodenabstand d. Bei c befinde sich eine Elektronenquelle (beispielsweise der Kathodenfleck eines Lichtbogens), auf b

eine Kationenquelle, die so viel Kationen liefert, daß zwischen *a* und *b* überall gleichviel Elektronen und Kationen vorhanden sind, so daß keine Raumladungen bestehen. Dann kommen für die Strömung praktisch nur die Elektronen in Frage, weil ihre Geschwindigkeit die der Kationen außerordentlich überwiegt.

Die Spannung V in der Gasstrecke sei kleiner als die Anregungsspannung 4,68 Volt des Quecksilberdampfes. Dann finden nur elastische Zusammenstöße zwischen den Elektronen und den Quecksilberatomen statt. Das Feld beschleunigt die bei *c* erzeugten Elektronen in der Richtung der y-Achse. Der Geschwindigkeitszuwachs auf einer Weglänge ist nach den gemachten Annahmen klein gegen die Geschwindigkeit, die die Elektronen bereits besitzen. Die Richtungsänderung der Elektronen infolge eines Zusammenstoßes läßt sich im Mittel zu 90° annehmen. Dann ist an jedem Punkte zwischen *a* und *b* die mittlere Elektronengeschwindigkeit in der Richtung der y-Achse ebenso groß wie in der Richtung der x-Achse. Die Elektronen wandern also in der Hauptsache im Gebiet eines Kegels von 90° Öffnungswinkel, dessen Spitze bei *c* liegt, nach *b* hinüber, wie in Fig. 1 angedeutet ist.

Fig. 1.

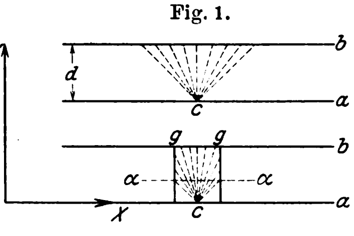


Fig. 2.

2. Die Spannung in der Gasstrecke sei so groß, daß die Elektronen nahezu bei jedem Zusammenstoß durch Anregung des getroffenen Atoms ihre Energie verlieren. Dann ist ihre Geschwindigkeit nach jedem Stoß gering gegen die zwischen zwei Stößen erlangte Geschwindigkeit, und die Elektronen wandern fast nur in der Richtung der y-Achse.

Zwischen diesen beiden Extremen liegen alle wirklich vorkommenden Strömungen der Elektronen.

Fall B. Zwischen die beiden Elektroden *a* und *b* werde der Glaszylinder *g* geschoben (Fig. 2). Es sei zunächst V kleiner als 4,68 Volt. Dann ändert sich von *c* bis zur Ebene α nichts. In der Ebene α jedoch erreichen die Elektronen die Glaswand und laden diese negativ auf. Dadurch werden auch die Kationen an die Glaswand gezogen, und es findet auf ihr Molisierung statt.

Dieses hat vier Folgen. 1. Die Spannung zwischen α und *b* muß so lange steigen, bis bei der Spannung V_i durch Stoßionisierung ebenso viel neue Ionenpaare geschaffen werden, wie an der Glaswand verschwinden. 2. Da die Elektronen, die durch Anregung oder Ionisierung ihre Energie einbüßen, nur in der Richtung der y-Achse

wandern, wird der Öffnungswinkel des Wanderungskegels kleiner als 90°. Dadurch verringert sich die Zahl der an die Wand gelangenden Elektronen etwas. 3. Im Falle A 1 nehmen die Elektronen zwischen a und b die Energie $V.i$ auf, von dieser Energie geben sie jedoch nichts an das Gas ab. Die Temperatur des Gases wird durch den Stromdurchgang nicht geändert. Im Fall B b jedoch wird der Betrag $(V_i - V)i$ teils an das Gas, teils an die Glaswand abgegeben. Das Gas wird in der Achse am stärksten, nach dem Rande zu weniger erhitzt. Die Gasdichte und die freien Weglängen werden räumlich variabel. 4. Die Wandladung verschiebt die Feldlinien. Also führen Versuche mit einem Gefäß, bei dem der Elektrodenabstand größer als der Querschnitt ist, zu einem kaum entwirrbaren Gemisch von Eigenschaften des Gases und Störungen durch die Glaswand.

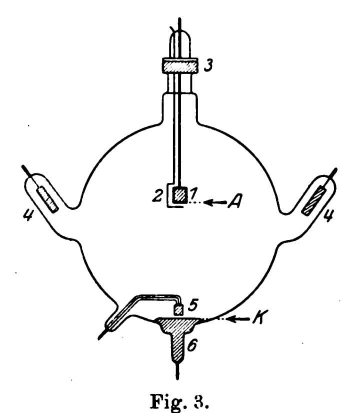


Fig. 3.
1. Anode. 2. Sonde. Zuleitungen zur Anode mit Glas und Asbest isoliert (nicht eingezeichnet). 3. Anodenschliff mit Quecksilberdichtung. 4. Kohleanoden. 5. Zündanode. 6. Kathode.

Es wurden deshalb die im folgenden beschriebenen Versuche mit einer großen Glaskugel von 34 Liter Inhalt und 40 cm Durchmesser ausgeführt, deren Einzelheiten in Fig. 3 wiedergegeben sind.

Der Unterschied zwischen dem Lichtbogen in der großen Kugel der Fig. 3 und dem in einem Glasrohr fällt sofort in die Augen. Abgesehen von dem hellen Fleck auf der Kathode und einer schmalen Leuchtzone an der Anode ist der gesamte „Lichtbogen“ in der großen Kugel vollständig lichtlos, während er ein Glasrohr mit gleichmäßig hellem Licht erfüllt. Fig. 4 ist ein Lichtbild eines solchen Bogens. Sie ist ebenso wie die folgenden an einem der Fig. 3 ähnlichen Gefäß aufgenommen, bei dem eine Anode aus Kohle etwas höher angebracht war als in Fig. 3, die Zündanode seitlich saß und die Nebenanoden (4) fehlten.

Wenn die Elektronen nur elastisch mit den Gasmolekülen zusammenstoßen und ihr Geschwindigkeitszuwachs auf einer freien Weglänge klein gegen ihre Geschwindigkeit ist, so ist nach Hertz[1]) die Fortschreitungsgeschwindigkeit in der Feldrichtung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\gamma . \lambda}{v},$$

[1]) G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 19, 268, 1917.

wo γ die Feldbeschleunigung der Elektronen, λ ihre mittlere freie Weglänge und v ihre Geschwindigkeit ist.

Die Fortschreitungsgeschwindigkeit ist also der freien Weglänge direkt, der Geschwindigkeit umgekehrt proportional. Dieses letztere, auf den ersten Blick paradox anmutende Verhalten erklärt sich daraus, daß, je größer die Geschwindigkeit v, um so kürzer die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, um so geringer also die Wirkung der Feldbeschleunigung ist, die proportional dem Quadrat der Zeit wächst.

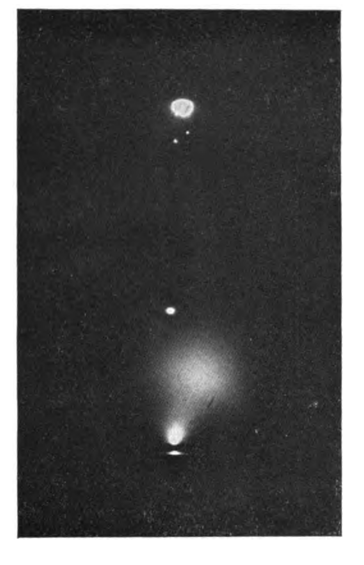


Fig. 4.
Reiner Quecksilberdampf. Lichtbogen bis auf den Kathodenfleck und die Anodenzone vollständig lichtlos. Strom 5,0 Amp.

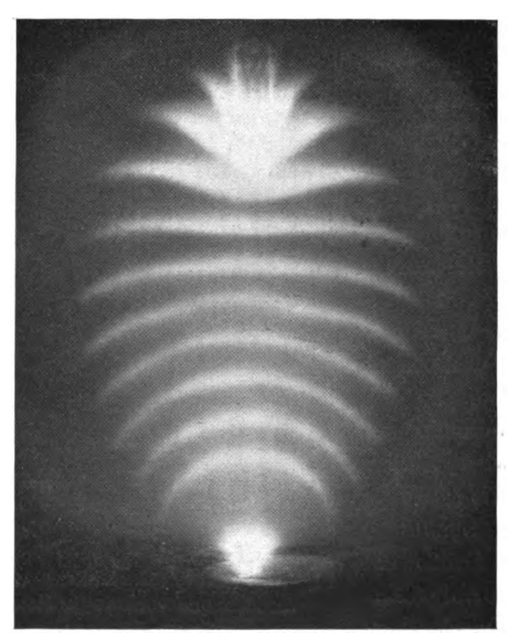
Soll eine konstante Stromdichte bei steigender Gasdichte, also eine konstante Fortschreitungsgeschwindigkeit der Elektronen erzwungen werden, so muß γ oder der Spannungsverlust pro Zentimeter Weglänge mit der Gasdichte zunehmen. Infolgedessen wächst aber auch v, bis es die 4,68 Volt durchlaufener Spannung entsprechende Größe erreicht. Dann erfolgt Anregung der Quecksilberatome und Energieabgabe. Dadurch sinkt v auf sehr geringe Beträge, und die Fortschreitungsgeschwindigkeit in der Feldrichtung wächst stark an.

Der Beginn der Anregung verzögert also das Wachsen der Spannung mit der Gasdichte. Außerdem bewirken die Energieverluste in der Anregungszone eine Erhitzung des Gases und verringern dadurch seine Dichte in der Anregungszone, vergrößern die freie Weglänge und vergrößern dadurch noch einmal die Fortschreitungsgeschwindigkeit.

Eine Zone der Anregung verhält sich also in doppelter Hinsicht wie eine Zone erhöhter „Leitfähigkeit“, wobei die Erhöhung der Leitfähigkeit ohne Erhöhung der Elektronenmenge zustande kommt.

Je nach dem Verhalten gegenüber den Anregungszonen sind beim Vakuumlichtbogen mit Fremdgasen drei verschiedene Entladungsformen zu unterscheiden.

Bei der ersten Form verteilt sich die Strömung über den größten Teil des zur Verfügung stehenden Querschnittes und zeigt Schichten von großer Schönheit und Farbenpracht, von denen Fig. 5 eine schwache Andeutung gibt. Der Spannungsverlust dieser Form ist hoch (200 Volt und darüber).



Anode
Kohle

Kathode
Quecksilber

Fig. 5.
Geschichtete Lichtbogenentladung in Quecksilberdampf mit Wasserstoffzusatz. Partialdruck des Wasserstoffes 0,83 mm. Stromstärke 3,0 Amp.

Die zweite Form erfüllt einen geringeren Querschnitt, dessen Durchmesser mit zunehmender Gasdichte abnimmt, und zeigt eine gleichmäßige geringe Helligkeit ohne Schichten. Der Spannungsverbrauch ist geringer als bei der ersten Form. Fig. 6 gibt diese Entladungsform wieder.

Die dritte Form bildet einen dünnen, biegsamen Schlauch von 1 bis 2 cm Durchmesser, der außerordentlich hell leuchtet, nur wenig Spannung verbraucht und sehr unruhig hin und her schwankt, so

daß der Lichtbogen leicht erlischt. Fig. 7 zeigt diese Entladungsform. Form 1 ist nur durch Wahl ganz bestimmter, nicht beliebig variierbarer Bedingungen zu erhalten und neigt dazu, allmählich in Form 2 überzugehen. Form 3 dagegen schlägt gern ganz plötzlich aus Form 2 um, was bei geringem Vorschaltwiderstande infolge der großen Abnahme der Spannung zu gefährlichen Stromsteigerungen führen kann.

Anode

Spiegelung

Kathode

Fig. 6.
Lichtbogenband mäßiger Helligkeit ohne Schichten in Quecksilberdampf mit Wasserstoffzusatz. Partialdruck des Wasserstoffes 0,194 mm. Mehrere Kathodenflecke (wahrscheinlich nacheinander). Strom 5,0 Amp. Die Flecken im Bogen unter der Anode sind durch störende Quecksilbertröpfchen an der vorderen Glaswand verursacht.

Die vorliegende Arbeit handelt von dem Einfluß des Zusatzes von Fremdgasen auf die Form 2. Die interessanten Schichtbildungen der Form 1 sind einer besonderen Untersuchung vorbehalten.

Vor dem Eingehen auf die einzelnen Versuchsergebnisse empfiehlt es sich, zu überlegen, welche Erscheinungen zu erwarten sind.

Angenommen, im Quecksilberdampf seien überall in der Volumeneinheit gleich viel Elektronen und Kationen vorhanden und die Wiedervereinigung sei zu vernachlässigen. Die Kationenströmung kommt dann gegenüber der Elektronenströmung wegen der außerordentlich viel geringeren Beweglichkeit der Kationen nicht in Frage.

Da nun die Elektronen nach der Voraussetzung beim Zusammenstoß mit den Quecksilberatomen keine Energie verlieren, kann im Quecksilberdampf auch kein Spannungsverlust stattfinden. Unter den gemachten Annahmen würde der Quecksilberdampf die Leitfähigkeit unendlich besitzen.

Nun müssen aber bei einer gegebenen Stromstärke eine gegebene Menge Elektronen in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt treten. Ist also die Leitfähigkeit sehr groß, der Spannungsverlust fast Null, so ist auch die Geschwindigkeit der Elektronen in der Feldrichtung

fast Null, die erforderliche Elektronenmenge und damit auch die Kationenmenge in der Volumeneinheit außerordentlich groß. Damit wird aber die Voraussetzung, daß die Molisierung zu vernachlässigen ist, unhaltbar.

Demnach ergibt sich folgendes. Ist die Elektronenmenge sehr gering, die Elektronengeschwindigkeit also groß, so ist die Spannung groß, die nötig ist, um den Elektronen die verlangte Fortschreitungsgeschwindigkeit zu erteilen. Mit steigender Elektronenmenge und abnehmender Elektronengeschwindigkeit nimmt die Spannung ab.

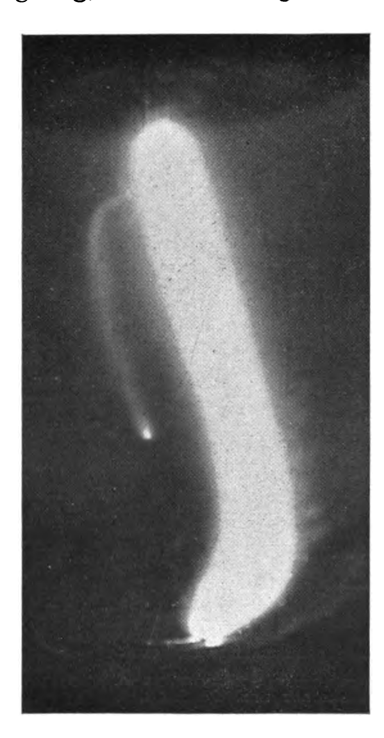


Fig. 7.
Außerordentlich helleuchtender Lichtbogen in Quecksilberdampf mit Wasserstoffzusatz. Partialdruck des Wasserstoffs 0,10 mm. Strom 10 Amp.

Ist die Elektronengeschwindigkeit sehr klein, so ist die Spannung groß, die erforderlich ist, um die Molisierungsverluste durch Schaffung neuer Ionen zu decken. Mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit und abnehmender Elektronenmenge nimmt die Spannung ab, weil die Molisierung abnimmt.

Also liegt zwischen sehr kleiner und sehr großer Elektronengeschwindigkeit eine Geschwindigkeit, bei welcher ein Minimum von Spannung nötig ist. Auf dieses Minimum stellt sich die Spannung ein.

Diese Spannung ist ebenso charakteristisch für das betrachtete Gas und dessen Dichte, wie die spezifische Leitfähigkeit für einen Elektrolyten, wenn sie auch völlig andere Gesetze befolgt als diese.

Fig. 8 zeigt schematisch die Verteilung der Feldliniendichte über den Durchmesser ab in der Mitte des Gefäßes der Fig. 3.

Folgende Fälle sind zu unterscheiden.

I. Reiner Quecksilberdampf.

1. Quecksilberdampfdruck sehr gering. Auf die Entfernung AK entfällt eine geringe Anzahl freier Weglängen der Elektronen.

Dann genügen weniger als 4,68 Volt, um die Elektronen von K nach A zu befördern. Die Stromverteilung ist gleich der Feldlinienverteilung der Fig. 8. Bei K befindet sich der helle Kathodenfleck, um die Anode eine schmale leuchtende Zone, in der durch Stoßionisierung im Anodenfall die erforderlichen Kationen gebildet werden. Dazwischen ist die Entladung vollständig lichtlos. Eine Erwärmung des Gases findet nicht statt. Fig. 4 gibt ein Bild dieses lichtlosen Lichtbogens.

2. Mittlerer Quecksilberdampfdruck. Die Potentialdifferenz gegen den Kathodenfleck erreicht in einiger Entfernung von der Kathode den Betrag von 4,68 Volt, bei dem die Anregung beginnt. In dem Maße, in dem sich hierdurch ein Anregungsgebiet bildet, nimmt die Feldstärke ab. Gemäß Fig. 8 ist die Stromdichte und infolgedessen auch die Anregung in der Achse am größten. Also nimmt hier die Stromdichte zu, damit wieder die Anregung usf. Der Strom erhält die Tendenz, sich unter Abnahme der Feldstärke auf eine Linie zusammenzuziehen. Dieser Tendenz wird dadurch Halt geboten, daß mit der Stromdichte auch die Ionendichte und mit dem Quadrat der Ionendichte die Molisierung zunimmt.

Fig. 8.

Das Zusammenziehen des Stromes hat aber noch eine zweite Folge. Durch die bei der Anregung entstehenden Energieverluste wird das Gas erhitzt und dadurch seine Dichte verringert, die freie Weglänge der Elektronen vergrößert. Dadurch wächst ihre Fortschreitungsgeschwindigkeit, die Dichte der Elektronen und Kationen nimmt ab und damit die die Verdichtung der Stromlinien begrenzende Molisierung. Es besteht also infolge der Anregung noch einmal die Tendenz des Zusammenziehens des Stromes auf einen Faden unter Abnahme der Feldstärke. Dieser Tendenz aber wird durch die Wärmeleitfähigkeit ebenfalls Halt geboten. Je höher die Temperatur des Stromfadens steigt, desto mehr Wärme wird ihm durch die Wärmeleitung entzogen, und diese Entziehung nimmt schneller als die Temperatur zu, weil die Wärmeleitfähigkeit selbst mit der Temperatur steigt.

Beides, sowohl die Feldverminderung infolge der Anregung, wie auch infolge von Temperatursteigerung ist um so wirksamer, je höher das Feld an sich, d. h. je größer die Gasdichte ist. Es ergibt sich die in Fig. 8 gestrichelt gezeichnete Stromdichteverteilung; es entsteht ein abgegrenzter Lichtbogen von bestimmtem Durchmesser.

Hieraus ergibt sich: Wird von sehr geringen Gasdichten ausgehend, die Gasdichte gesteigert, so wird bei einer bestimmten Gasdichte von der Anode aus eine leuchtende Zone gegen die Kathode hin zu wachsen beginnen und bei zunehmender Gasdichte schließlich die Kathode erreichen. Gleichzeitig wird die Zone heller und schmaler werden und bei hohen Gasdichten ein fast fadenförmiger, helleuchtender Schlauch sein.

Zur Illustrierung dieser Verhältnisse in reinem Quecksilberdampf diene die folgende Tabelle 1, die dadurch erhalten wurde, daß Strom,

Tabelle 1. Reiner Quecksilberdampf 3,00 Amp.

T Kondensationstemperatur	Druck des Hg-Dampfes		Spannung zwischen den Elektroden	Anodenfall	Spannungsverlust in der Gasstrecke	Durchmesser des Lichtbogens	Helligkeit des Lichtbogens
°C	p mm	p_{18} mm	Volt	Volt	Volt	cm	
30	0,004	0,004	22,0	13,0	3,7	—	lichtlos
60	0,028	0,024	20,3	11,6	3,4	—	"
106	0,36	0,276	14,6	5,8	3,5	—	"
118	0,68	0,506	16,5	5,6	5,6	—	Lichtsäule entsteht an der Anode.
128	1,07	0,776	18,0	5,5	7,2	8	Lichtsäule wächst gegen die Kathode.
140	1,82	1,28	21,0	6,0	9,7	7	
150	2,73	1,88	24,5	6,8	12,4	6	Lichtsäule hat die Kathode erreicht.
160	4,08	2,74	23,5	6,8	11,4	5	

$$p_{18} = p \frac{291}{T}.$$

Spannung und Anodenfall an der in Fig. 3 wiedergegebenen großen Glaskugel gemessen wurden, während sie sich in einem Heizkasten befand. Aus der Temperatur des Heizkastens, in dem die Luft durch einen Ventilator kräftig gerührt wurde, und dem besonders festgestellten Zusammenhang zwischen der Übertemperatur der Glaskugel und ihrer Belastung wurde die Kondenstemperatur des Quecksilbers und daraus sein Druck berechnet. Vor den Versuchen war die Glaskugel durch mehrstündiges Pumpen bei Belastung mit Lichtbogenstrom von insgesamt 30 Amp. bei einer Heizkastentemperatur von 160° C sorgfältig entgast worden.

Die Tabelle 1 zeigt in jeder Beziehung das abgeleitete Verhalten: Spannungsverlust[1]) in der gesamten Gasstrecke bei geringem Quecksilberdampfdruck kleiner als 4,68 Volt und demgemäß völlige Lichtlosigkeit in der Gasstrecke. Bei 0,68 mm Druck beginnt eine Lichtsäule sich von der Anode zur Kathode vorzuschieben, die anfänglich 8 cm Durchmesser hat. Bei 4,08 mm Druck erreicht sie nahezu die Kathode, und ihr Durchmesser ist auf 5 cm gesunken, ihre Helligkeit entsprechend gestiegen. Gleichzeitig hat die Spannung an der Gasstrecke von 3,4 auf 11,4 Volt zugenommen.

Untersucht man die Erscheinung in einem Glasrohr statt in einer Kugel, so fehlt der lichtlose Teil der Erscheinung vollständig. Von vornherein ist in dem Glasrohr eine den ganzen Querschnitt gleichmäßig erfüllende Lichtsäule nebst dem erforderlichen bedeutend höheren Spannungsverlust vorhanden. Erst bei höheren Drucken beginnt die Lichtsäule sich von der Glaswand abzulösen.

II. Zusatz von Fremdgasen.

Durch den Zusatz von Fremdgasen treten verschiedene Komplikationen ein, die die Erscheinungen recht verwickelt machen.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn das zugesetzte Fremdgas insofern dem Quecksilber gleich ist, als die Elektronen mit seinen Atomen ebenfalls rein elastisch zusammenstoßen. Ein solches Fremdgas ist Argon. Seine Anregungsspannung ist 12 Volt gegenüber 4,68 Volt beim Quecksilber. Solange also die Partialdichte des Quecksilbers nicht sehr gering gegen die des Argons ist, können die Elektronen, die zum Anregen eines Argonatoms erforderliche Geschwindigkeit nicht erreichen, weil ihnen ihre Energie vorher bei einem Zusammenstoß mit einem Quecksilberatom weggenommen wird. Das Argon wirkt also im wesentlichen nur so, als ob die Dichte des Quecksilbers vermehrt würde. Mit einer Ausnahme: Die Wärmeleitfähigkeit des Quecksilbers ist (bei 0° C) $0{,}385 \cdot 10^{-5}$ cal/cm grad sec, die des Argons $3{,}89 \cdot 10^{-5}$, also rund zehnmal so groß.

Infolgedessen kann die Temperatur in der Strombahn nicht so hoch steigen wie bei reinem Quecksilberdampf. Die Spannung muß also höher sein als bei Quecksilber gleicher Dichte. Tabelle 2 und Fig. 9 zeigen, daß das in der Tat der Fall ist.

Bei den übrigen untersuchten Gasen H, O, N, CO_2, SO_2 und NH_3 liegen die Verhältnisse verwickelter, da bei ihnen die Zusammenstöße nicht elastisch sind.

---

[1]) Bez. der Berechnung des Spannungsverlustes siehe S. 269.

Tabelle 2. Quecksilberdampf mit Argonzusatz.

Druck des Argons mm	Spannung zwischen den Elektroden Volt	Anodenfall Volt	Spannungsverlust in der Gasstrecke Volt	Durchmesser des Lichtbogens cm	Helligkeit des Lichtbogens
0,042	18,8	10,4	3,1	—	lichtlos
0,110	19,5	10,5	3,7	—	"
0,180	22,7	11,9	5,5	—	"
0,319	23,0	11,7	6,0	—	"
0,668	30,0	12,0	12,7	8	Lichtsäule von der Anode bis zur Mitte des Gefälles.
1,087	43,0	13,2	24,5	9	Lichtsäule bis zur Kathode
1,67	47,0	13,1	28,6	4	
2,28	140	14,2	120,5	3	

Der Partialdruck des Quecksilberdampfes war stets gering gegen den des Argons.

Die Anregungsspannungen sind, soweit bekannt, folgende [1]):

Gas	Anregungsspannung	Ionisierungsspannung
H	10,1 Volt	15,8—17,1 Volt
O	8,0 "	15,5 "
N	8,4 "	16,9 "

Auch hier wird also im wesentlichen nur das Quecksilber angeregt und ionisiert. Die Fremdgase nehmen am Strom unmittelbar keinerlei merklichen Anteil. Bezüglich der Wärmeleitfähigkeit gilt das gleiche wie bei Argon: Je größer die Wärmeleitfähigkeit, um so schneller muß die Spannung mit zunehmender Partialdichte des Fremdgases steigen. Schwieriger zu fassen ist die Folge des Energieverlustes der Elektronen bei den Zusammenstößen. Dieser Energieverlust besteht zum Teil darin, daß die Elektronen beim Stoß Energie an die inneren Freiheitsgrade der Moleküle abgeben, teils aber auch darin, daß sie von elektronengierigen Gasen eingefangen werden, wobei ihre Energie auf das einfangende Molekül übergeht, und sie erst durch ein neues Ereignis ihre Freiheit, aber nicht ihre Energie wiedergewinnen.

Folgende Fälle lassen sich voraussehen.

1. Geringer Gasdruck. Gesamtspannungsgefälle in der Gasstrecke 4,68 Volt. Wird ein Teil des Quecksilberdampfes durch ein Fremdgas ersetzt, das den Elektronen bei jedem Zusammenstoß einen

[1]) J. Franck, Phys. ZS. **22**, 388 ff., 1921; P. E. Boucher, Phys. Rev. **19**, 189, 1922.



Teil ihrer Energie entzieht, ohne sie einzufangen, so nimmt v ab, also nach der Formel

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\gamma . \lambda}{v}$$

die Fortschreitungsgeschwindigkeit der Elektronen zu, das Feld ab, die Spannung sinkt (wohlgemerkt, nur wenn die Wirkung der Energieentziehung, nicht auch der Einfluß des Wärmeleitvermögens ins Auge gefaßt wird).

2. Mittlerer Gasdruck. Nachdem die Ionen einen Teil ihres Weges zurückgelegt haben, erreichen sie die Anregungsgeschwindigkeit, und der Lichtbogen wird leuchtend. Bei vollständig elastischen Zusammenstößen haben die Elektronen bis zur Anregung stets die dem durchlaufenen Potentialgefälle entsprechende Geschwindigkeit. Ist dagegen bei einer auf die mittlere freie Weglänge entfallenden Spannung a der Energieverlust beim Zusammenstoß $\frac{a}{n}$, so können die Elektronen beim Durchlaufen einer noch so großen Spannung nie eine größere Geschwindigkeit, als $n . a$ entspricht, erreichen.

Ist beispielsweise a 0,2 Volt, und der Energieverlust beim Zusammenstoß 5 Proz. der vorhandenen Energie, also $n = 20$, so kann das Elektron höchstens eine Geschwindigkeit von 4 Volt erreichen. Wird die Spannung so weit erhöht, daß 0,4 Volt auf eine freie Weglänge entfallen, so ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen durchlaufener Spannung und erreichter Geschwindigkeit:

Durchlaufene Spannung	Erreichte Geschwindigkeit
5,6 Volt	4,0 Volt
7,6 „	5,0 „
11,0 „	6,0 „
15,2 „	7,0 „
∞	8,0 „

Während also in reinem Quecksilberdampf Anregen und Leuchten des Dampfes beginnt, sobald der Spannungsverlust in der Gasstrecke 4,68 Volt übersteigt, kann bei Zusatz eines Fremdgases der Spannungsverlust in der Gasstrecke um so höher steigen, je größer der Energieverlust beim Stoß ist, ohne daß die Gasstrecke zu leuchten beginnt.

3. Großer Gasdruck. Anregung und Ionisation in der Gasstrecke. In einer Anregungszone kann den Elektronen Energie



entzogen werden, auch wenn sie noch nicht die Geschwindigkeit von 4,68 Volt erreicht haben, weil zur weiteren Anregung bereits angeregter Atome geringere Energiemengen genügen.

Die beim Zurückfallen der angeregten Elektronen in die Normalbahn des Atoms ausgesandte Resonanzstrahlung wird von den umgebenden Quecksilberatomen wieder absorbiert usw., so daß die Energiequanten der Strahlung nur langsam wegdiffundieren können. Zweitens bilden angeregte Atome mit unangeregten stabile Moleküle[1]) und halten dadurch die Anregung fest. Wird nun ein Fremdgas zugesetzt, so wird die Resonanzstrahlung auch von den Molekülen des Fremdgases zum Teil absorbiert und letzten Endes in Wärme verwandelt. In der Anregungszone sinkt also die Anregungsdichte, so daß die Spannung steigt.

4. Hierzu kommt noch eine weitere Komplikation. Sobald infolge der Einführung eines Fremdgases die Spannung in der Gasstrecke steigt, nimmt auch die Temperatur im Gefäß zu. Infolgedessen steigt der Partialdruck des Quecksilberdampfes, infolgedessen wiederum die Dichte. Weil dadurch die Zahl der Quecksilberatome gegenüber der Zahl der fremden Moleküle erhöht wird, nimmt die Spannung ab. Weil aber gleichzeitig die freie Weglänge verkleinert wird, nimmt die Spannung zu. Welcher Einfluß überwiegt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Wenn aber der zweite Einfluß überwiegt und die Spannung beschleunigt steigt, so ist der Lichtbogen labil geworden. Spannung, Temperatur und Dichte treiben sich gegenseitig immer höher, bis entweder der Lichtbogen erlischt oder der Umschlag in die fadenförmige, weißleuchtende Form 3 erfolgt.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt. Die Drucke P_1 und p_{18} sind auf Zimmertemperatur bezogen, um vergleichbare Dichten zu haben. Die Werte von p_{18} sind nur der Größenordnung nach angegeben, um zu zeigen, daß die Partialdichte der Fremdgase stets beträchtlich größer war als die des Quecksilberdampfes, die Elektronen also mit den Molekülen der Fremdgase viel öfter zusammenstießen als mit denen des Quecksilbers. Der Gesamtdruck P wurde unmittelbar nach dem Einlassen einer neuen Gasmenge mit einem Mac Leod gemessen; der in der Zuleitungsröhre gebliebene Teil des zugelassenen Gases wirkte als Druckkissen, das nicht nur den Partialdruck des permanenten Gases, sondern auch den des Quecksilberdampfes übertrug. Infolge der erhöhten Temperatur im Gefäß ist $P > p_{18} + P_1$. Die Messungen der Tabelle erstrecken sich in der

---

[1]) Franck und Grotrian, ZS. f. Physik 4, 89, 1921.



Tabelle 3.

Druck des Fremdgases P_1 mm	Druck des Hg p_{18} mm	Gemessener Gesamtdruck P mm	Spannung zwischen den Elektroden Volt	Anodenfall Volt	Spannungsverlust in der Gasstrecke Volt	Mittlere Temperatur der Gefäßwand °C	Durchmesser des Lichtbogens cm	Helligkeit des Lichtbogens
1. Wasserstoff, 1,50 Amp.								
0	—	0,055	17,2	8,7	3,2	30	—	lichtlos
0,077	0,008	0,095	41,0	14,5	21,2	42	—	„
0,160	0,011	0,140	56,0	15,2	35,3	47	8,0	schwach
0,250	0,017	0,31	76,0	15,8	55,0	55	7,0	„
0,390	0,049	0,57	142,0	16,2	121	75	7	„
0,49	0,080	0,87	186	18,4	163	85	6	mittel
0,67	0,146	1,43	250	19,2	225	97	6	„
0,81	0,205	1,85	315	21,4	288	105	5	„
2. Kohlensäure, 3,00 Amp.								
0	—	0,058	16,9	8,4	3,2	30	—	lichtlos
0,050	0,004	0,143	20,8	9,4	6,2	31	—	„
0,100	0,004	0,198	21,5	10,0	6,2	32	—	„
0,176	0,005	0,360	23,0	10,5	7,3	35	—	„
0,345	0,006	—	27,5	10,0	12,2	37	—	„
0,528	0,008	1,30	40,0	11,5	23,3	42	—	„
1,11	0,025	—	100	15,5	79,2	62	—	„
1,79	0,034	—	120	15,6	99,2	68	—	„
3. Sauerstoff, 3,00 Amp.								
0,016	0,008	—	37,5	11,0	21,3	41	—	lichtlos
0,049	0,005	—	22,5	10,1	7,0	34	—	„
0,103	0,006	—	30,5	11,2	14,0	38	—	„
0,166	0,010	—	60	15,2	39	49	—	„
0,23	0,017	—	80	16,0	59	59	—	„
0,34	—	—	Spannung läuft weg					
4. Stickstoff, 3,00 Amp.								
0,075	0,006	—	28,0	16,7	6,0	37	—	lichtlos
0,165	0,006	—	30,5	15,8	9,5	38	—	„
0,288	0,006	—	32,5	16,5	10,8	38	—	„
0,431	0,008	—	37,5	15,7	16,5	42	—	„
0,63	0,018	—	76,0	16,9	53,9	55	6	schwach
0,86	0,046	—	150	18,4	126	72	6	„
1,13	0,070	—	170	20,2	145	80	6	schwach, rosa
1,69	—	—	Spannung läuft weg					
5. Ammoniak, 3,00 Amp.								
0,009	0,006	—	22,8	14,3	3,2	37	—	lichtlos
0,033	0,005	—	24,0	14,5	4,2	36	—	„
0,122	0,006	—	26,0	14,5	6,2	39	—	„
0,215	0,007	—	33,0	14,5	13,2	41	12	schwach
0,32	0,008	—	37,0	14,7	17,0	42	—	„
0,44	0,009	—	44,0	14,7	24,0	45	10	„
0,60	0,012	—	55,0	14,7	35,0	50	—	„
6. Schwefeldioxyd, 3,00 Amp.								
0,047	0,006	—	36	13,8	15	38	10	lichtlos
0,163	0,068	—	170	20,1	145	82	10	matt

Hauptsache über einen Druckbereich von 0,01 — 1 mm, die mittleren freien Weglängen der Elektronen haben folgende Größenordnungen.

Druck	Freie Weglänge	Zahl der auf den Elektrodenabstand entfallenden freien Weglängen
0,01 mm	40 mm	6
0,10 „	4 „	60
1,0 „	0,4 „	600

Wegen der Ablenkung der Elektronen durch die Zusammenstöße ist die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Elektroden sehr viel größer als die Zahl der auf den Abstand entfallenden freien Weglängen.

Der Anodenfall wurde mit einer Sonde gemessen, der Spannungsverlust auf der Gasstrecke ergab sich aus der Spannung zwischen den Elektroden durch Abzug von Anodenfall und Kathodenfall. Letzterer

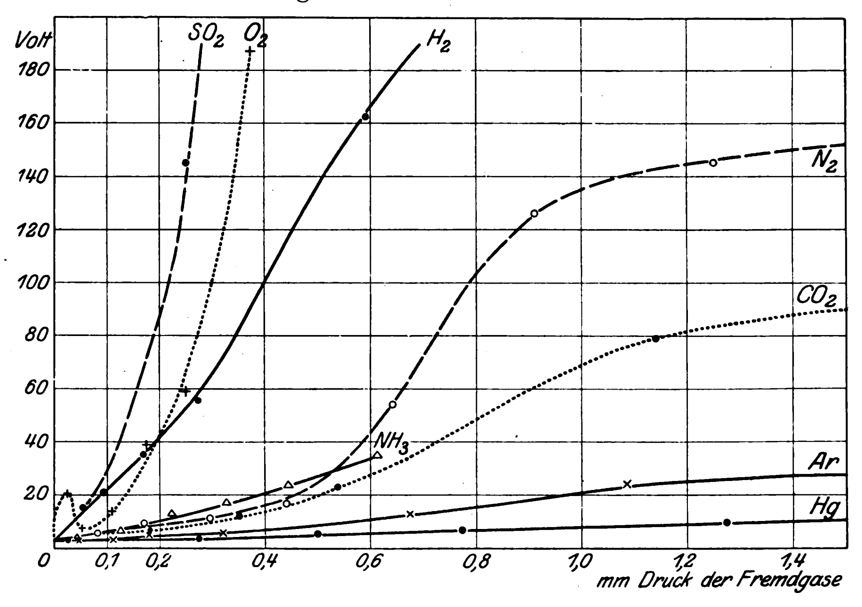


Fig. 9. Spannungsverlust in der Gasstrecke des Quecksilberlichtbogens bei Zusatz von Fremdgasen.

wurde unveränderlich zu 5,3 Volt angenommen. Die mittlere Temperatur der Gefäßwand wurde mit Hilfe von Thermoelementen ermittelt. Zur besseren Übersicht sind in Fig. 9 die sämtlichen Messungen der Tabelle graphisch aufgetragen.

Aus Tabelle 3 und Fig. 9 folgt erstens:

Der Spannungsverlust in der Gasstrecke wächst nicht proportional dem Gasdruck, sondern zuerst beschleunigt, später verzögert. Die Ursache hierfür dürfte durch Fig. 10 gegeben sein. Diese stellt den

zeitlichen Spannungsverlauf an den Elektroden beim Einschalten des kalten Gefäßes mit einem konstanten Strom von 3,00 Amp. bei einem Druck von 1,13 mm Stickstoff dar. Bei der Zimmertemperatur von 20° C ist der Druck des Quecksilberdampfes 0,0018 mm. Der Lichtbogen ist also im ersten Augenblick fast vollständig auf den Stickstoff angewiesen, sein Spannungsverbrauch ist demgemäß hoch. In dem Maße, wie sich das Gefäß erwärmt, bildet sich mehr und mehr Quecksilberdampf, und die Spannung sinkt in 10 Minuten bis auf 104 Volt. Die Temperatur des Gefäßes aber, die etwa eine halbe Stunde braucht, um ihren Endwert zu erreichen, steigt weiter. Infolgedessen wächst auch der Quecksilberdampfdruck und damit der Gesamtdruck im Gefäß weiter, so daß die Spannung wieder ansteigt, bis bei einer

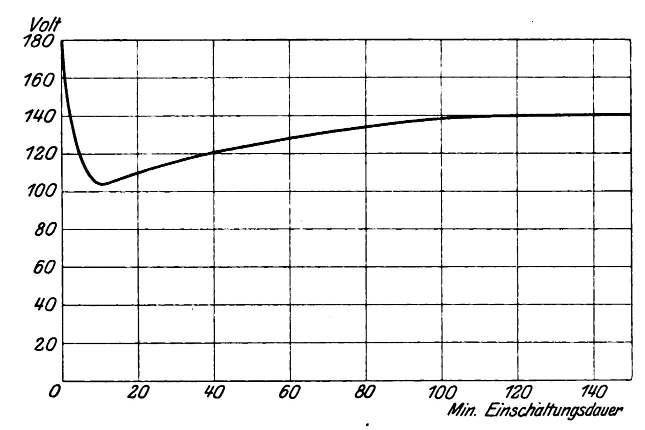


Fig. 10. Spannungsverlust in der Gasstrecke eines Quecksilberlichtbogens bei Zusatz von Stickstoff von 1,13 mm Partialdruck in Abhängigkeit von der Einschaltungsdauer. Strom 3,00 Amp.

Spannung von 130 Volt die Wärmeabgabe des Gefäßes der Wärmeerzeugung durch den Lichtbogen die Wage hält und die Dichte des Quecksilberdampfes konstant geworden ist. Diese Steigerung der Spannung durch den zunehmenden Quecksilberdampfdruck bildet den Grund dafür, daß die Kurven in Fig. 9 anfangs beschleunigt steigen. Bei höheren Temperaturen jedoch nimmt die Wärmeabgabe des Gefäßes mit der Temperatur schnell zu, und die Kurven steigen infolgedessen verzögert. Wird zum Vergleich der einzelnen Kurven die mittlere Spannungszunahme für 1 mm Druckzunahme berechnet, so ergibt sich folgendes in umstehender Tabelle.

In den theoretischen Erwägungen war gezeigt worden, daß für die Höhe des Spannungsverlustes erstens die Wärmeleitung und zweitens der Energieverlust beim Zusammenstoß maßgebend sind. Die Wärme-

leitfähigkeiten der benutzten Gase sind nicht sehr verschieden, bis auf das Quecksilber, das eine abnorm niedrige, und den Wasserstoff, der eine abnorm hohe Leitfähigkeit besitzt. Aus diesem Grunde ist der Spannungsverlust in reinem Quecksilber bedeutend niedriger als bei Zusatz von Argon, obwohl auch in Argon die Zusammenstöße vollständig elastisch verlaufen, bei Wasserstoff dagegen viel höher als seiner geringen Elektronenaffinität entspricht. Die übrigen Gase ordnen sich ihrer Elektronenaffinität gemäß ein. Die Verbindungen CO_2 und NH_3, deren Affinitäten gesättigt sind, haben verhältnismäßig geringen Spannungsverlust, der von Stickstoff ist schon größer, der der elektronengierigen Gase O und SO_2 sehr groß.

Gas	Spannungszunahme	Gas	Spannungszunahme
Hg	5,0 Volt	N	118 Volt
Ar	15,2 „	H	266 „
CO_2	52,4 „	O	394 „
NH_3	52,0 „	SO_2	568 „

Auch die Leuchterscheinungen der Lichtbogen sind mit den theoretischen Erwägungen im Einklang. Die Lichtbogen mit reinem Quecksilber und bei Zusatz von Argon leuchten bei höheren Drucken, weil in ihnen die Elektronen bald die zum Anregen erforderliche Geschwindigkeit erlangen. Das gleiche gilt bei Zusatz von H, NH_3 und N, denn auch hier sind die Energieverluste bei den Zusammenstößen nicht so groß, daß die Elektronen nicht die 4,68 Volt entsprechende Geschwindigkeit erreichen könnten. Dagegen sind die Lichtbogen bei Zusatz von CO_2, O_2 und SO_2, selbst bei den höheren Drucken und Spannungsverlusten, vollständig lichtlos; in CO_2, weil bei mäßiger Energieabgabe nur verhältnismäßig wenig Spannung verbraucht wird, in O_2 und SO_2, weil die den Elektronen bei den Zusammenstößen entzogene Energie so groß ist, daß selbst die beträchtlichen verfügbaren Spannungen nicht ausreichen, um die Elektronen auf die erforderliche Geschwindigkeit zu bringen. Erst im Anodenfall selbst, wo auf einer, bis einige wenige, freien Weglänge *n* ein Gefälle von 20 Volt liegt, gelingt es den Elektronen, zu ionisieren.

Eine für die Gleichrichterpraxis sehr wichtige Folge des Zusatzes von Fremdgasen zum Quecksilberlichtbogen ist das Weglaufen der Spannung, wie es bei den letzten Versuchen mit O und N in Tabelle 3 vermerkt ist. Die Ursachen dafür sind in den theoretischen Erwägungen auseinandergesetzt. Temperatur, Gasdruck und Spannung treiben sich gegenseitig beschleunigt in die Höhe. Die Folge dieses

Weglaufens der Spannung ist bei geringer Stromstärke, daß der Lichtbogen erlischt, bei höherer, daß er in die schlauchförmige, weißglühende, wenig Spannung verbrauchende Entladungsform 3 umschlägt, die an der Anode fast punktförmig einsetzt, so daß die Ansatzstelle sehr hoch erhitzt wird und leicht gelöste Gase abgibt. Auch der Lichtbogen selbst erhitzt die Gefäßwände, die er berührt, sehr stark und führt zu weiteren Gasausbrüchen.

Die Spannung läuft bei um so geringerem Zusatz von Fremdgas weg, je höher die Stromstärke ist, wie die folgende Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4.

Stromstärke	Fremdgasdruck in mm, bei welchem die Spannung „wegläuft"			
	H	N	O	CO_2
1,5 Amp.	1,01	—		—
3,0 „	0,57	1,69	0,34	—
6,0 „	0,26	—	—	0,93
12,0 „	0,04	—	—	—

Hiernach genügt bei 12 Amp. schon eine sehr geringe Menge Wasserstoff, um die Spannung zum Weglaufen zu bringen, obwohl erst eine Belastung von etwa 100 Amp. eine der Größe des Gefäßes entsprechende normale Belastung bilden würde. Bei Stickstoff ist etwas mehr, bei Sauerstoff etwas weniger Gas nötig.

Werden bei Sauerstoffzusatz Eisenanoden verwandt, so verbindet sich der Sauerstoff allmählich mit dem Eisen, das entstehende Eisenoxyd wird zerstäubt und neigt dazu, mit dem Quecksilber eine auf den Gefäßwänden haftende Schmiere zu bilden, während bei Graphitanoden das Gefäß vollkommen sauber bleibt.

Umgekehrt wirkt Zusatz von Stickstoff, der sich unter dem Einfluß des Lichtbogens mit dem Graphit zu Cyan verbindet, das mit dem Quecksilber Cyanquecksilber bildet. Dieses schmiert noch viel schlimmer als das Eisenoxyd und überzieht alsbald von der Kathode ausgehend das ganze Gefäß mit einer leitenden Schicht, so daß der Kathodenfleck das Kathodenquecksilber verläßt und unter Einzeichnung einer wirren, verästelten Bahn überall auf den Gefäßwänden umherirrt.

Zusammenstellung.

1. Mit Hilfe der bestehenden Anschauungen über den Mechanismus der Strömung im Quecksilberlichtbogen wird abgeleitet, welche Erscheinungen zu erwarten sind, wenn der Quecksilberlichtbogen in einem Gefäß von solcher Größe erzeugt wird, daß Wandladungen

nicht mehr stören, und wenn dem Lichtbogen in einem solchen Gefäße verschiedene Fremdgase zugesetzt werden.

2. Die Ergebnisse der Überlegungen werden durch Versuche in einer Glaskugel von 40 cm Durchmesser bestätigt.

3. Bei diesem Lichtbogen sind drei Formen zu unterscheiden: a) Eine prächtige, geschichtete Entladung von großem Querschnitt und großem Spannungsverbrauch, b) eine ungeschichtete Entladung mittlerer Breite und mittleren Spannungsverbrauchs, c) ein dünner, außerordentlich heller Lichtschlauch von geringem Spannungsverbrauch. Die einzelnen Formen lassen sich ineinander überführen. Die vorliegende Arbeit handelt von der Form b).

4. In reinem Quecksilberdampf ist der Lichtbogen bei geringem Druck, abgesehen vom Kathodenfall und einer hellen Zone um die Anode, vollkommen lichtlos, der Spannungsverlust in der gesamten, 25 cm langen Gasstrecke 3,4 Volt. Mit steigendem Druck steigt die Spannung. Wenn sie 6 Volt überschreitet, beginnt der Lichtbogen von der Anode her leuchtend zu werden; bei 4 mm Druck und 11 Volt Spannungsverlust ist das Leuchten bis zur Kathode vorgedrungen.

5. Werden dem Lichtbogen Fremdgase zugesetzt, so steigt der Spannungsverlust um so mehr, a) je mehr das Wärmeleitvermögen des Fremdgases das des Quecksilberdampfes übersteigt, b) je größer der Energieverlust der Elektronen beim Zusammenstoß mit den Molekülen des Fremdgases ist. Die Reihenfolge der Gase in bezug auf den Spannungsverlust ist folgende: Hg, Ar, CO_2, NH_3, N, H, O, SO_2.

6. Je größer der Energieverlust der Elektronen beim Zusammenstoß mit den Molekülen des Fremdgases ist, um so größer ist der Spannungsverlust, bei dem der Lichtbogen zu leuchten beginnt. Beispielsweise ist der Lichtbogen in O bei 60 Volt Spannungsverlust in der Gasstrecke noch vollständig lichtlos.

7. Die Spannungszunahme infolge des Zusatzes von Fremdgasen bewirkt eine Temperatursteigerung im Gefäß, diese wiederum eine Zunahme des Quecksilberdampfdruckes. Bei einer bestimmten kritischen Gasdichte und Stromstärke treiben sich Spannung, Temperatur und Quecksilberdampfdruck gegenseitig beschleunigt in die Höhe, so daß die Spannung „wegläuft“, bis der Lichtbogen entweder erlischt oder in die weißleuchtende Form c) umschlägt. Dieses „Weglaufen“ findet bei um so geringerer Fremdgasmenge statt, je höher die Stromdichte ist.

8. Bei Zusatz von Stickstoff und Kohlenanoden, sowie bei Zusatz von Sauerstoff und Eisenanoden entsteht auf der Gefäßwand eine Quecksilberschmiere, die dem Kathodenfleck ermöglicht, die Kathode zu verlassen und auf der Gefäßwand umherzuirren.

Bemerkung zu der Arbeit von Kornel Lanczos: Zum Rotationsproblem der allgemeinen Relativitätstheorie[1]).

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 11. April 1923.)

In der in der Überschrift genannten Arbeit hat der Herr Verfasser in dankenswerter Weise auf einige in der Relativitätstheorie auftretende Irrtümer hingewiesen. Nur in einem Punkte, in seinen Bemerkungen über die statischen kugelsymmetrischen Lösungen der Gravitationsgleichungen auf S. 211 f. kann ich mit ihm nicht ganz übereinstimmen. Man muß nämlich bei diesen Lösungen unterscheiden, ob das Feld von einem einzigen oder mehreren Elementarteilchen erzeugt ist. In letzterem Falle, der ja in der Praxis allein Bedeutung hat, z. B. in den Schwerefeldern der Weltkörper, und auf den sich auch die Rechnungen von Schwarzschild und Weyl beziehen, die das Feld einer Flüssigkeitskugel betreffen, treten neben den Gravitationskräften weitere Kräfte, elektrostatischer und magnetischer Natur zwischen den einzelnen Teilchen auf, die ihre gegenseitige Ruhe erzwingen. Diesen tatsächlichen Verhältnissen werden aber die Rechnungen der genannten Herren[2]) nur mit schwacher Annäherung gerecht, indem sie eine homogene inkompressible Flüssigkeit und in dieser nur angenähert richtige hydrodynamische Gleichungen voraussetzen. Nach alledem kann es uns nicht wundern, daß diese kugelsymmetrischen Lösungen, die von wirklich natürlichen stark abweichende Voraussetzungen machen, auch zu Trägheitskräften im Innern und an der Oberfläche führen. Die Flüssigkeitskugel ist eben kein isolierter Körper, wie ihn Herr Lanczos verlangt, sondern eine Anhäufung von vielen solchen Körpern, die nur in einiger Entfernung wie eine Einzelkugel wirken können. Deshalb gelten die Gravitationsgesetze rein nur im Außenraum, und da treten auch keine Trägheitskräfte auf.

Nun zu dem Felde eines einzigen Elementarteilchens. Für diesen Fall ist es bekannt, daß man den Ansatz für das Linienelementquadrat nur bis zu einem gewissen endlichen Abstand α vom Mittelpunkt fortsetzen kann, da in diesem Abstand g_{00} $(= g_{44})$ verschwindet und, wenn man die Einsteinsche Metrik annimmt, g_{11} unendlich wird. Es ist nun die Frage, welche Metrik für das Gebiet innerhalb der mit

[1]) ZS. f. Phys. **14**, 204, 1923.

[2]) Weyl, Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., S. 238 f.

diesem Abstand beschriebenen Kugel, also für das Innere der Elektronen und Protonen, gelten soll. Ich habe schon verschiedentlich [1]) darauf hingewiesen, daß es überflüssig ist, diese Frage zu stellen oder zu beantworten, da das Innere der Elementarteilchen für uns unerreichbar ist und gar nicht besteht, ebensowenig wie das Innere des Kehlkreises eines Umdrehungshyperboloides. Aber auch die Oberfläche der „Kehlkugel“ ist nicht erreichbar; denn hier wird das Verhältnis der Komponenten g_{00} und g_{11} gleich $\left(1-\frac{\alpha}{x^1}\right)^2$, d. h.

$$\frac{dx^1}{dx^0}=\frac{dr}{icdt}=\sqrt{-\frac{g_{00}}{g_{11}}}=\pm i\left(1-\frac{\alpha}{r}\right).$$

So ergeben sich z. B. für die geodätische Linie die Gleichungen [mit $x^0=ict$, $x^1=r$, $x^2=\varphi$, $x^3=\vartheta$] [2]):

$d\vartheta=0$ (die Bahnkurve ist eben), $r^2\frac{d\varphi}{ds}=2A\sqrt{-1}$ (Flächensatz), $g_{00}\frac{dx^0}{ds}=B$ (Energiesatz). Daraus folgt:

$$g_{00}\left(\frac{dx^0}{ds}\right)^2=1-g_{11}\left(\frac{dr}{ds}\right)^2-r^2\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2=1+\frac{B^2 g_{11}}{g_{00}{}^2c^2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2+\frac{4A^2}{r^2}=\frac{B^2}{g_{00}}$$

und

$$\frac{dr}{dt}=c\sqrt{\frac{g_{00}}{g_{11}}\left[1-\frac{g_{00}}{B^2}\left(1+\frac{4A^2}{r^2}\right)\right]},$$

also

$$\lim_{r=a}\frac{dr}{dt}=c.\lim_{r=a}\sqrt{\frac{g_{00}}{g_{11}}}=\pm c\lim_{r=a}\left(1-\frac{\alpha}{r}\right).$$

Aus der in der Nähe von $r=\alpha$ annähernd richtigen Gleichung

$$\frac{dr}{dt}=\pm c\left(1-\frac{\alpha}{r}\right)$$

folgt aber

$$r+\alpha\lg(r-\alpha)=\pm c(t-t_0).$$

Für $r=\alpha$ wird also $t=\pm\infty$.

Also auch die Oberfläche des Elementarteilchens ist unerreichbar [3]). Wir können es als einen „Quasi-Punkt“ betrachten, über dessen innere Bewegungen oder Kohäsionskräfte wir uns den Kopf nicht zu zerbrechen brauchen.

---

[1]) Schwere und Trägheit, Phys. ZS. **22**, 240, 1921; Massenunabhängige Schwerefelder, ebenda **22**, 636, 1921; Felderzeugung durch Masse und Ladung, ebenda **23**, 522, 1922.

[2]) Vgl. z. B. meine Arbeiten über Elektrizität und Gravitation, Ann. d. Phys. **52**, 158, 1917.

[3]) Diese Tatsache wird ja auch von Weyl hervorgehoben, z. B. Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., S. 238, oder Feld und Materie, Ann. d. Phys. **65**, 551, 1921.

Weil also die statischen kugelsymmetrischen Lösungen in beiden Fällen streng nur für das Außengebiet gelten, gehen auch wohl die Bemerkungen, die Herr Lanczos in der Anmerkung 1 auf S. 212 über den Begriff der Bewegung macht, zu weit.

Damit aber verliert die Kritik, die er im übrigen an der Übertreibung der positivistisch gerichteten erkenntnistheoretischen Erwägungen der Relativisten übt, nichts von ihrem Wert, und es ist mit großem Dank zu begrüßen, wenn er im Gegensatz zu diesen fragwürdigen Überlegungen auf „die große Tragweite und überragende Schönheit der Relativitätstheorie hinweist, die in der abstrakt mathematischen Linie liegt, die es gestattet, das gesamte Weltall more geometrico zu betrachten“.

In diesem Sinne wäre es vielleicht auch zu begrüßen, wenn der Name Relativitätstheorie durch einen passenderen ersetzt würde, da er der umfassenden Bedeutung dessen, was damit gemeint wird, nur zum geringen Teil gerecht wird und zu allerhand Mißdeutungen und Spitzfindigkeiten Anlaß gibt. Die historische Tatsache, daß es der Relativitätsgedanke gewesen ist, der die Pforte zu dem weltweiten Gebiet der modernen Theorien über Raum, Zeit, Gravitation und Elektromagnetismus erschlossen hat, darf aber durch diesen Wunsch nicht verdunkelt werden.

Wilhelmshaven, den 9. April 1923.

Träge, schwere und felderzeugende Masse.

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Allmählich beginnt sich in der Physik, besonders durch das Eintreten Weyls für diesen Gedanken, die Erkenntnis durchzuringen, daß der Begriff der Masse damit nicht erschöpft ist, wenn man nur träge und schwere Masse unterscheidet. Solange man sich auf die Physik des Feldes beschränkte, konnte man allerdings zur Not mit diesen passiven Massenfunktionen auskommen, aber die Theorie der Materie kann nicht an dem Problem vorbeigehen, wie die Massen aktiv das Feld erzeugen oder beeinflussen. Dieses Problem, das für mich von Anfang an im Mittelpunkt der Gravitationstheorie stand, ist von Weyl im letzten Paragraphen (36) seines Buches: Raum, Zeit, Materie, eingehend erörtert worden. Er kommt da zu den Schlüssen, daß die Feldgesetze einerseits verlangen, die gravitationsfelderzeugende Masse solle längs eines Singularitätenkanals, der bei ihm die Stelle der Weltröhre eines anziehenden Massenteilchens vertritt, konstant bleiben; andererseits aber soll diese Masse wesensgleich mit der Masse als Angriffspunkt des Feldes, also der trägen oder schweren Masse, sein (4. Aufl., S. 279). Von dieser trägen Masse aber sagt er kurz darauf, daß sie durch Ausstrahlung elektromagnetischer Energie in der bekannten von Einstein 1905 entdeckten Weise abnehmen könne.

Dieser scheinbare Widerspruch soll nun wohl, wenn ich Herrn Weyl recht verstanden habe, so gelöst werden, daß mit der Änderung der trägen Masse auch eine der felderzeugenden zugleich eintritt, daß diese also dann gegen die Feldgesetze handelt. Das ist grundsätzlich nichts Undenkbares; denn Aussendung und Aufnahme elektromagnetischer Strahlung, die eine Änderung der Masse bedingen, sind Quantenvorgänge, die sich den Feldgesetzen nicht zu fügen brauchen, sondern, wie Weyl auf S. 284 sagt, einer tieferen Schicht der Wirklichkeit angehören. Deshalb wäre es wohl möglich, daß das Streben der Masse, in ihrer Größe zu beharren, das ihr vom Felde aufgeprägt wird, durch eine mächtigere Einwirkung, als sie das Feld darstellt, gestört wird. Ob sie sich dann nachträglich wieder auf die alte Größe einstellt, ist ungewiß und könnte doch nur so verstanden werden, daß sie die erste Gelegenheit wieder ergreift, durch Einstrahlung den erlittenen Verlust auszugleichen oder durch Ausstrahlung den erlangten Gewinn abzugeben. Ein derartiges Verhalten der Materie würde

natürlich für die Energiebilanz der Weltkörper von größter Bedeutung sein, wenn wir auch noch nicht wissen, woher die Einstrahlung kommen soll, die eine vorhergegangene Ausstrahlung ersetzt.

Wie es sich damit verhält, möge zunächst dahingestellt sein; es wird aber aus dem eben Gesagten klar geworden sein, daß die Frage, ob sich mit der Ausstrahlung auch die felderzeugende Masse ändert, von grundsätzlichster Wichtigkeit ist. So ganz sicher scheint mir das doch nicht zu sein, denn dann müßte ja auch der Energiestrahlung selbst eine felderzeugende Masse zukommen. Wenn nun auch diese strahlungserzeugten Gravitationsfelder wegen ihrer Schwäche praktisch bedeutungslos sein werden, so haben sie doch eine grundsätzliche Bedeutung insofern, als die Strahlung auch in der unverzerrten Minkowskischen Welt auftreten kann, die aber doch gerade gravitationsfrei sein soll! Mindestens aber in transversaler Richtung müßte das Feld einer Strahlung auch Gravitationswirkungen zeigen, wenn ihr felderzeugende Masse zukommen soll.

Ob ein experimenteller Nachweis derartiger Wirkungen möglich ist, kann ich nicht entscheiden; ich könnte mir aber noch eine weitere Möglichkeit für die Experimentalphysik denken, in diesen schwierigen Gebieten der Theorie zu Hilfe zu kommen. Wenn nämlich die gegenteilige Annahme zutreffen und die Strahlung nur träge, aber keine felderzeugende Masse fortführen sollte, könnte diese auch nicht jener völlig gleich sein. Es könnte vielmehr nur derjenige Teil der trägen Masse auch felderzeugend sein, der sich nicht in Strahlungsenergie verwandeln kann. Das eröffnet aber folgende Möglichkeit experimenteller Prüfung. Durch die Astonschen Untersuchungen ist es sicher festgelegt, daß der Wasserstoff im Gegensatz zu allen anderen Elementen, die überhaupt daraufhin einer Prüfung zugänglich waren, kein ganzzahliges Atomgewicht besitzt, und es ist überaus wahrscheinlich, daß der Überschuß von 0,0077 Einheiten aus Masse besteht, die sich in Energiestrahlung verwandeln würde, wenn es gelänge, den Wasserstoff in einen anderen Atomkern hineinzuzwingen. Würde diese Masse also für die Schwerefelderzeugung unwirksam sein, so müßte für die Anziehung, die eine wasserstoffhaltige Masse ausübt, ein kleinerer Wert herauskommen als für eine wasserstofffreie von gleichem Gewicht, und zwar im Betrage von 0,0077 x Proz., wenn der Gehalt der ersten Masse an Wasserstoff x Proz. beträgt. Ein derartiger Unterschied müßte wohl gerade noch an der Grenze des Beobachtbaren liegen. Grundsätzlich wäre auch die Prüfungsmöglichkeit durch astronomische Beobachtungen gegeben, da die felderzeugenden Massen der Planeten aus den Bewegungen ihrer Monde oder aus ihren gegen-

seitigen Störungen, ihre schweren oder trägen Massen dagegen aus den Abweichungen ihrer Umlaufszeiten vom strengen dritten Keplerschen Gesetz berechnet werden können. Ich glaube aber nicht, daß hier etwas herausspringen würde; denn erstens kommen beim dritten Keplerschen Gesetz die Massen mindesten zweier Planeten und die der Sonne in Betracht, und dann wird der Gehalt der Weltkörper an Wasserstoff so verschwindend klein sein, daß sich nichts nachweisen lassen wird, um so mehr, als es nur auf die Differenzen der Wasserstoffgehalte ankommen würde.

Wenn durch Versuche klar bewiesen würde, daß die in Strahlung verwandlungsfähige träge Masse für die Felderzeugung nicht in Betracht kommt, so wäre damit auch der Schluß[1]) hinfällig, daß die Masse der Weltkörper sich völlig infolge der Strahlung in das All verflüchtigen könnte, da an dieser Verflüchtigung derjenige Teil, der das Schwerefeld erzeugt und infolgedessen auch unserer Messung am besten zugänglich ist, nicht teilnehmen würde.

Sollte es dagegen unumstößlich gewiß werden, daß die felderzeugende Masse mit der schweren oder trägen schlechthin wesensgleich ist, so brauchte man deshalb noch immer nicht mit Nernst den Schluß zu ziehen, daß die Weltkörper sich völlig verflüchtigen können und müssen. Es könnte ja ein Teil auch der trägen Masse nicht in Energie verwandelbar sein. Denn wie will man dann noch viel weiter mit der Herabsetzung der Energie eines Wasserstoffkerns gehen, als es schon im Heliumkern geschehen ist (natürlich vorausgesetzt, daß die Annahme richtig ist, dieser bestände aus vier Protonen und zwei Elektronen)? Der weiteste Schritt wäre doch die völlige Vereinigung eines Protons mit einem Elektron, was zur Vernichtung der Ladungen führen müßte. Die Möglichkeit einer solchen Vereinigung halte ich aber für durchaus zweifelhaft, weil die Annäherung an den Saum des Feldes, d. h. die Oberfläche des Elementarteilchens, erst in unendlichen Zeiten möglich zu sein scheint (vgl. die vorstehende Arbeit). Aber selbst, wenn man diese Vereinigung als möglich ansieht, ist es noch durchaus unsicher, ob eine Vernichtung der Ladungen auch eine Vernichtung der Massen zur Folge haben müßte. Das scheint mir deshalb bedenklich, weil Proton und Elektron so sehr verschiedene Massen besitzen; aber vielleicht sind die Protonen und auch die Elektronen noch gar nicht die Elementarteilchen, sondern auch noch, und zwar derart zusammengesetzt, daß die wahren Uratome

[1]) Vgl. W. Nernst, Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung, S. 22, 34 u. 44. Berlin, Springer, 1921.



beider Elektrizitäten gleiche Masse haben. Die Möglichkeit dieser Annahme kann man jedenfalls jetzt noch nicht von der Hand weisen. Immerhin möchte ich die völlige Verwandelbarkeit auch der trägen Masse in Strahlung in sehr starke Zweifel ziehen.

Schließlich muß immer mit der Möglichkeit der Rückverwandlung gerechnet werden, was die Weylsche Einstellung auf den konstanten Wert ermöglichen würde. Diese Rückverwandlung durch Absorption ist zwar in einem unendlichen Weltenraum sehr problematisch, ebenso in der de Sitterschen Welt konstanter Krümmung, in der der zwar endliche Weltenraum auch erst in unendlicher Zeit von der Strahlung durchmessen werden kann, nicht aber in der Einsteinschen Zylinderwelt. Diese gibt zwar den Grundgedanken der Relativität auf, indem eine Schar von Räumen mit der dazu gehörigen Zeit vor allen anderen bevorzugt wird, wird aber trotzdem von vielen Relativisten jetzt angenommen. Darin müssen sich aber die von einem Weltpunkt ausgehenden Strahlen entweder in demselben Raumpunkt oder seinem Gegenpunkt wie in einem Brennpunkt wieder treffen, und zwar nach $\frac{\pi R}{c}$ Sekunden in dem in der Zylinderwelt möglichen absoluten Zeitmaß; dabei ist R der Krümmungsradius des Raumes und c die Lichtgeschwindigkeit [1]). Da die Abweichungen der Strahlen infolge der Anziehung anderer Massen nur ganz gering sein werden, muß ihre Wiedervereinigung ganz gewaltige Wirkungen haben und könnte wohl zur Rückbildung der Materie aus der Energie führen, so daß in der Einsteinschen Zylinderwelt ein ewiger Kreislauf des Geschehens gesichert wäre.

Wilhelmshaven, den 9. April 1923.

---

[1]) Durch dieses Wiedertreffen wird es übrigens auch möglich, einen Raumpunkt zu verschiedenen Zeiten zu identifizieren, d. h., den Zustand der absoluten Ruhe oder den der Bewegung festzustellen; die Relativität ist eben in dieser Welt in die Brüche gegangen.

Die atmosphärische Temperaturabnahme nach oben und ähnliche Erscheinungen als Wirkung der Schwerkraft, der Sama-Zustand der Materie.

Von **Richard von Dallwitz-Wegner** in Neckargemünd bei Heidelberg.

(Eingegangen am 19. März 1923.)

In meiner Arbeit: Der Zustand der oberen Schichten der Atmosphäre[1]) führte ich am Schlusse aus, daß die atmosphärische Temperaturabnahme nach oben wohl nur eine Folge der adiabatischen Expansion der Atmosphäre nach oben sein kann. Bei näherem Zusehen stellt sich aber heraus, daß das nicht richtig ist, daß vielmehr die Temperaturabnahme dt/dh ganz allein eine Folge der Schwerkraft, der Anziehungskraft der Erde sein kann, und zwar nicht in dem Sinne, daß ja durch die Schwerkraft erst eine Expansion der nach oben strebenden Luft bewirkt wird, sondern in einem gleichsam statischen Sinne, indem die molekulare Schwingungsgeschwindigkeit der Luftmolekeln, deren Maß ja die Temperatur ist, nach oben infolge der Wirkung der Schwerkraft abnimmt, wie die Steiggeschwindigkeit einer nach oben geschossenen Flintenkugel aus diesem Grunde bis Null abnimmt. Es ist merkwürdig, daß man diese einfachen Verhältnisse bisher noch niemals in Betracht gezogen zu haben scheint. Die Temperatur aller Körper muß nach oben, weiter vom Mittelpunkt der Erde weg, abnehmen, wegen der Schwerkraft, soweit diese Erscheinung durch Wärmewanderung und andersartige dynamische Einflüsse nicht verwischt wird. Die Erscheinung hat äußerst wichtige theoretische Konsequenzen, weshalb ihr Nachweis, zunächst für die Atmosphäre, im folgenden kurz erbracht sei:

Das atmosphärische Gas, die Luft, besitzt nach der kinetischen Gastheorie in irgend einer Höhe h m über der Erdoberfläche die „innere (Wärme-) Energie“

$$E_w = \frac{k u^2}{2 g} \text{ kgm je kg Gas,} \quad (1)$$

wenn u m/sec die mittlere fortschreitende Geschwindigkeit der Molekeln, $g = 9{,}81$ m/sec^2 die Beschleunigung der Schwere an der Erdoberfläche und k ein Zahlenfaktor ist, der noch Dreh- und andere mechanische Molekelenergien berücksichtigt, die von u m/sec abhängen. Andererseits ist auch

$$E_w = (426\, c_v + \pi R)\, T \text{ kgm je kg Gas,} \quad (2)$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **14**, 296, 1923.



wenn c_v kcal/kg die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und $\pi = 1 - \frac{T_1}{P_1}\frac{dP}{dT}$ ein Zahlenfaktor ist, der die Art der Zustandsänderung der Luft in senkrechter Richtung bewertet. Würde diese Zustandsänderung bei konstantem Druck erfolgen, so wäre $dP = 0$ und $\pi = 1$. Würde die Zustandsänderung einer solchen bei konstantem Volumen gleichkommen, so würde $\pi = 0$. Beide extreme Fälle treffen bei der Atmosphäre nicht zu, aber π ist nahezu 1, und man kann setzen:

$$E_w = 426\, c_p\, T \text{ kgm je kg Gas,} \tag{2a}$$

wenn c_p kcal/kg die spezifische Wärme bei konstantem Druck bedeutet. Beachtet man noch, daß nach der kinetischen Gastheorie die mittlere Molekelgeschwindigkeit

$$u^2 = 1838^2 \cdot \frac{2}{M}\,\frac{T}{273}\,(\text{m/sec})^2 \tag{3}$$

ist, wenn M das (chemische) Molekulargewicht bedeutet, so wird nach (1), (2a), (3):

$$E_w = \frac{k.1838^2 T}{g.M.273} = k.43{,}6.T = 426.0{,}238.T = 101\,T \text{ kgm je kg Gas,} \tag{4}$$

wenn $M = 28{,}95$ und $c_p = 0{,}238$ kcal/kg für Luft gesetzt wird. Daraus wird der Zahlenfaktor

$$k = 2{,}3. \tag{5}$$

Für alle zweiatomigen Gase besitzt k denselben Wert. An der Erdoberfläche sei nun die Lufttemperatur T_1 und die mittlere Geschwindigkeit der Molekeln u_1 m/sec. In der Höhe h m habe die Luft die Temperatur T und die molekulare Geschwindigkeit u m/sec. In der Höhe h hat dann die Luft die innere Energie [vgl. (1), (4)]:

$$e_w = E_{w_1} - E_w = k\,\frac{u_1^2 - u^2}{2g} = 101\,(T_1 - T) \text{ kgm je kg Gas} \tag{6}$$

verloren, dagegen aber natürlich die potentielle Energie $e_p = h$ kgm je kg gewonnen, denn die Luft befindet sich ja nun in der Höhe h m über der Erdoberfläche. Dabei ist von der Veränderung der Schwerkraft mit der Höhe abgesehen, es wird sich herausstellen, daß die in Betracht kommenden Höhen so gering sind, daß die Veränderlichkeit dg/dh nicht berücksichtigt zu werden braucht. Es läßt sich nun nachweisen, daß

$$-e_w = e_p \text{ kgm je kg Gas} \tag{7}$$

ist.

An der Erdoberfläche vollbringen die Molekeln ihre Wärmeschwingungen mit der mittleren Geschwindigkeit u_1 m/sec, die nach allen Seiten gerichtet ist, also auch nach oben und unten. Die



Molekeln, die von oben nach unten und umgekehrt schwingen, bewegen sich so, infolge der vollkommen elastischen molekularen Zusammenstöße, als würde ein einziger Molekelschwarm mit der Geschwindigkeit u_1 aufzusteigen beginnen, oder als falle ein Molekelschwarm von oben nach unten, um an der Erdoberfläche mit der Geschwindigkeit u_1 m/sec anzulangen. Außerdem bewegen sich die Molekeln noch nach allen möglichen anderen Richtungen, das könnte man aber alles komponental auf die senkrechte Bewegungsrichtung beziehen, in der in der Gaskinetik üblichen Weise. Jedenfalls wird die senkrechte oder wirkliche komponentale Molekelgeschwindigkeit auf jeden Fall von unten nach oben abnehmen müssen, wie die Geschwindigkeit einer senkrecht nach oben geschossenen Flintenkugel abnehmen muß infolge der Einwirkung der Schwerkraft, bis zu einem Wert Null. Ebenso muß die fortschreitende Geschwindigkeit der Luftmolekeln, die an der Erdoberfläche den Wert u_1 m/sec besitzt, nach oben allein schon wegen der Wirkung der Schwerkraft einen Wert Null erreichen müssen, und damit auch die absolute Lufttemperatur Null werden. Denn die Molekeln unterliegen der Massenanziehung, von der die Schwerkraft nur ein besonderer Fall ist. Da nun die nicht senkrecht schwingenden Molekeln, auch die grade horizontal schwingenden mit den senkrecht schwingenden andauernd die Schwingungsrichtung wechseln, so daß auf alle Molekeln schließlich die Schwerkraft in dieser Weise gleichmäßig einwirkt, schon durch den gegenseitigen Energieaustausch, so kommen hier wirklich alle Molekeln in Frage, und man braucht sich um die komponentalen Verhältnisse nicht weiter zu kümmern. Die mittlere Weglänge der Molekeln zwischen zwei Zusammenstößen oder das Ausbreitungsmaß der Molekeln je Masseneinheit, das mit der Höhe h wegen des abnehmenden Druckes zunimmt, kann hier ganz vernachlässigt werden, da die Atmosphäre als solche als unbewegt vorausgesetzt wird, die abnehmende Dichte nach oben ist dann eine rein statische Erscheinung, und eine dynamische adiabatische Ausbreitung nach oben erfolgt nicht. Luftströmungen nach oben oder unten seien hier unberücksichtigt. Weiter unten wird darauf zurückgekommen. Zur Berechnung der Höhe h_0 m, in der unter diesen Umständen die Temperatur Null sein müßte, kann man sich ganz an das adäquate Beispiel der aufsteigenden Flintenkugel halten, bzw. an die Rechnungsregeln für den freien Fall im leeren Raum, da der Luftwiderstand hier auch streng keine Rolle spielt. Fällt ein Körper ohne Luftwiderstand aus der Höhe h_0 herab, und erreicht er dabei an der Erdoberfläche die Geschwindigkeit u_1 m/sec, so besteht die Beziehung, wenn man die Abnahme der Schwerkraft mit der Höhe nicht berück-

sichtigt, was, wie gesagt, wenig Einfluß auf das Resultat der Rechnung hat, was aber diese prinzipielle Feststellung übersichtlicher macht,

$$u_1^2 = 2\,g\,h_0\,(\mathrm{m/sec})^2 \quad \text{oder} \quad h_0 = u_1^2/2\,g\,\mathrm{m}. \tag{8}$$

Mit der Anfangsgeschwindigkeit u_1 m/sec vermag der Körper oder die Kette der sich vollkommen elastisch abstoßenden Molekeln wieder bis zur Höhe h_0 aufzusteigen, aber nicht weiter, denn bei h_0 wird $u = 0$. Drückt man nun u_1 als mittlere Bewegungsgeschwindigkeit der Molekeln wieder nach (3) aus, und beachtet dabei, daß den Molekeln bei ihrer Gegenwirkung gegen die verzögernde Wirkung der Schwerkraft die durch k nach (5) bewertete Energiereserve zur Verfügung steht, so wird nach (8):

$$k\,u_1^2 = \frac{k\,.\,2\,.\,1838^2\,T_1}{273\,.\,M} = 2\,g\,h_0 \text{ kgm je kg Gas,}$$

oder [vgl. (5)]

$$h_0 = \frac{k\,.\,1838^2\,T_1}{273\,g\,M} = \frac{2900\,T_1}{M}\,\mathrm{m}. \tag{9}$$

Für $T_1 = 300^0$ abs. wird daraus für Luft mit dem Molekulargewicht $M = 28{,}95$ die Nullhöhe $h_0 = 30\,050$ m (mit Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Schwerkraft erhält man $h_0 = 30\,200$ m) oder etwa 100 m/Grad. Ein Resultat, das man sofort erhält, wenn man in (9) die Temperatur $T_1 = 1$ setzt. Für Wasserstoff $M = 2$ wird $h_0 = 435\,000$ bzw. $468\,000$ m.

Wird die Flintenkugel mit der Anfangsgeschwindigkeit u_1 m/sec nach oben geschossen, so geht die Geschwindigkeit u m/sec, die sie in der Höhe h m besitzt, aus der Beziehung hervor:

$$u^2 = u_1^2 - 2\,g\,h\,(\mathrm{m/sec}), \quad h = \frac{u_1^2 - u^2}{2\,g}\,\mathrm{m},$$

woraus für Molekelgeschwindigkeiten mit der Energiereserve k folgt:

$$\left.\begin{aligned} h &= k\,\frac{u_1^2 - u^2}{2\,g} = e_p = -\,e_w \text{ nach (6),} \\ &\text{also } e_p = -\,e_w \text{ kgm je kg Gas nach (7),} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

was zu beweisen war.

Die Abnahme der inneren Energie E_w des Gases mit der Höhe ist also im Prinzip gleich der Zunahme der potentiellen Energie des Luftquantums, wenn man Wärmezufuhr und -abfuhr aus irgendwelchen Gründen ausschließt. Die Höhe h hängt dann mit der inneren Energie der Luft zusammen. Da die Schwerkraft ein Temperaturgefälle in der Luft schafft, das einen energetischen Gleichgewichtszustand darstellt, so kann dieses Temperaturgefälle die Wärmeleitung der Erdwärme nach außen nicht befördern. Auch nicht die des Erdinnern

durch die Erdkruste, die Meerwassermassen usw., denn alle Körper müssen wegen der Erdschwere oben an sich kälter sein als unten, wodurch aber die Wärmeleitung nach oben nicht erleichtert wird. Es gibt also zur Wärmeleitung untaugliche Temperaturgefälle. Um den eigenartigen Zustand der Materie kurz zu kennzeichnen, möchte ich ihn den Sama-Zustand nennen, (Sama = derselbe, in Esperanto), weil der Zunahme an potentieller Energie prinzipiell immer eine gleich große Abnahme an Wärmeenergie entspricht.

Befördert man Gas in einem allseitig geschlossenen Gefäß nach oben, auf eine Höhe h m, so kühlt sich auch dieses Gas aus denselben Gründen ab. Die Abkühlung ist unabhängig von der Geschwindigkeit, mit der das Gefäß auf die Höhe h gebracht wird. Auch das Gefäß selbst muß sich abkühlen.

In Wirklichkeit reicht ja die Atmosphäre weit höher als aus (9) hervorgeht, und die Temperatur Null muß viel weiter oben gesucht werden, wie aus meiner eingangs erwähnten Arbeit hervorgeht. Durch A. Wagner wurde durch 380 Ballonfahrten festgestellt, daß die Temperaturabnahme in der Nähe der Erdoberfläche in folgender Weise von der Höhe h abhängig ist. Es ist für

h	1—2	2—3	3—4	4—5	5—6	6—7	7—8	8—9	9—10 km
dh/dT . .	218	200	176	161	147	143	137	157	197 m/Grad

Die Temperaturabnahme ist demnach bis $h = 3$ km Höhe halb so groß als hier errechnet wurde, nimmt dann bis etwa $h = 8$ km etwas zu und dann wieder ab, sie bleibt im Beobachtungsgebiet aber immer unter dem errechneten Wert. Wie schon festgestellt, kommt eine adiabatische Temperaturabnahme nach oben bei nicht strömender Luft nicht in Frage. Die Druckabnahme nach oben wird auch durch die Schwerkraft hervorgerufen, direkt und auch indirekt wegen der Temperaturstufung durch die Schwerkraft. Auf letzteren Umstand mag hier beiläufig aufmerksam gemacht werden, da er bei Aufstellung von barometrischen Höhenformeln usw. noch niemals beachtet wurde. Zwei aneinandergrenzende Gasschichten von verschiedener Temperatur T und T' stehen nämlich miteinander im Druckgleichgewicht, wenn die Gasschicht von der Temperatur T den Druck P, die mit der Temperatur T' den Druck P' besitzt, wobei $P:P' = \sqrt{T}:\sqrt{T'}$ ist (vgl. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1899; ferner die Arbeiten von Knudsen, Ann. d. Phys., u. a. Bd. **33** von 1910, S. 1435 ff.; und die D. R.-P. Nr. 362 285 und 362 388, worin diese Erscheinung zum Aufbau von Diffusionspumpen verwertet wird). Daraus folgt offenbar eine Verdichtung der Atmosphäre, die eine Funktion der Temperatur ist. Wie die Schwerkraft mit einseitigem

auf die Molekeln einwirkenden Druck eine Temperaturstufung in den Gasen und Körpern hervorruft, so ruft die Temperaturstufung vice versa einen einseitigen molekularen Druck hervor.

Da die wirkliche Temperaturstufung der Atmosphäre nach oben bedeutend kleiner ist als die berechnete, aus der Schwerkraft hervorgehende, so folgt daraus, daß die Atmosphäre in allen Schichten Wärme aufnimmt. Die Wärmequelle wird die Erde sein, die der Luft durch Wärmeleitung Wärme liefert. Infolge davon ist die potentielle Energie der Luft, die in bezug auf den Zustand an der Erdoberfläche die innere Energie e_w verloren hat, nicht $e_p = |e_w|$, sondern $e_p' > e_p$ kgm je kg Gas. Die Differenz $e_d = e_p' - e_p$ kgm je kg Gas ist aus der Erdwärme, aus der „Wärmeenergie der Umgebung“ an der Erdoberfläche entstanden. Als Hauptwärmequelle für die Atmosphäre ist wohl der überall darin kondensierende Wasserdampf anzusehen. Wenn der Wasserdampf, der an der Erdoberfläche durch ihre Wärme und die der Luft durch Verdunstung entstanden ist, in der Atmosphäre aufsteigt, er ist leichter als die Luft, so expandiert er andauernd auf niederen Druck, und kühlt sich dadurch und durch die Wirkung der Erdschwere ab. Die Verdampfungswärme des Wasserdampfes wird aber größer mit abnehmendem Druck, und es wird deshalb auf dem Wege des Wasserdampfes nach oben ständig Wasser gebildet, unter Abgabe von Wärme an die Atmosphäre. Clausius hat eine einfache Formel angegeben, mit der man die jeweilig entstehende Wassermenge berechnen kann. Die in der Atmosphäre entstehenden Wassertropfen, die so hoch herauf reichen, als der Dampf steigt, besitzen nun eine mehr oder weniger große potentielle Energie zur Erdoberfläche, die aber im Gegensatz zur der der Luft gleicher Höhe nicht durch den Auftrieb aufgehoben wird, sondern zum größten Teil frei ist, und sich alsbald in kinetische Energie umsetzt, im fallenden Regen, in den Wasserfällen usw. Diese Energie stammt, wie nachgewiesen werden kann, aus der „Wärme der Umgebung“ an der Erdoberfläche. Man kann hierbei von der Wärmeeinstrahlung der Sonne vollständig absehen, atmosphärisches Niederschlagswasser gibt es so lange, als an der Erdoberfläche die Temperatur $T_1 > 273^0$ abs. ist, vielleicht noch länger. Durch dieses Niederschlagswasser wird aber die „Wärme der Umgebung“, die an der Erdoberfläche kein „gegebenes“ Temperaturgefälle besitzt, dennoch in Arbeit verwandelt, und die Wärme der Umgebung soll doch nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre nicht ausnutzbar sein! Das Perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich, sagt eine andere Fassung dieses Satzes, jeder Wasserfallmotor, jedes Wasserrad, jede Wasser-

turbine ist aber in diesem Sinne ein Perpetuum mobile zweiter Art! In meiner Arbeit im Maiheft der Zeitschrift für technische Physik: „Gibt es in der Natur nicht doch Vorgänge, die ein Perpetuum mobile zweiter Art darstellen“, habe ich diese Verhältnisse eingehend untersucht, namentlich auch den Verbleib der auf die Atmosphäre aufgewendeten adiabatischen Arbeiten beim Aufsteigen von Wasserdampf und Luft, der ein etwas kompliziertes Problem für sich ist, und die Zweifelhaftigkeit des zweiten Hauptsatzes als „Naturgesetz“ dargetan.

Noch auf eine recht interessante hierher gehörige Folge der Temperaturschichtung als Funktion der Schwerkraft möchte ich am Schlusse kurz aufmerksam machen: Man redet immer wieder vom Einfluß der Mondphase auf das Wetter, mit dem Mondwechsel soll sich das Wetter ändern, was von der Meteorologie bestritten wird. Nun ändert aber der Mond mit seiner jeweiligen Stellung zur Sonne die Schwerkraft der Erde, am stärksten beim Mondwechsel. Im vorstehenden wurde gezeigt, daß sich mit der Schwerkraft die Temperaturschichtung der Atmosphäre im Prinzip ändert. Diese Änderung ist nur klein, aber sicherlich kann sie eine Änderung der Kondensationsverhältnisse des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre als wetterbildenden Faktor im Gefolge haben. Dadurch kann ein anderes „Wetter“ ausgelöst werden, und ein alter Volksglaube hätte wieder mal recht.

Zusatz bei der Korrektur. Besitzt die Atmosphäre den Sama-Zustand, also ein Temperaturgefälle von etwa $^1/_{100}$ Grad/Meter, so leitet sie die Erdwärme nicht nach außen, weil dies Temperaturgefälle eben den energetischen Gleichgewichtszustand der Atmosphäre darstellt. Ist das Temperaturgefälle nach außen aber kleiner (es ist in Wirklichkeit etwa $^1/_{200}$ Grad/Meter, also nur halb so groß wie das Sama-Gefälle), so wird aus diesen Gründen Wärme durch Leitung sogar von außen nach innen zur Erdoberfläche hin transportiert, entgegen dem thermometrischen Temperaturgefälle. In diesem Sinne ist also die Clausius-Fassung des zweiten Hauptsatzes unrichtig: „Die Wärme geht nicht von selbst auf ein höheres Temperaturniveau!“ Man muß diesen Satz, wie überhaupt den ganzen zweiten Hauptsatz, auf besondere Fälle beschränken, ihn also nicht als Naturgesetz, sondern wahrscheinlich nur als Systemregel ansehen.

Über den Anodenfall und die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke.

Von **A. Partzsch** in Berlin-Karlshorst.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 6. April 1923.)

J. Stark hat zuerst die charakteristische Grenzionisation an der Anode einer Gasentladung hervorgehoben und erklärt. Er sagt in seiner Arbeit über den Quecksilberlichtbogen [1]), daß bei ganz von der Anodenschicht bedeckter Anode der Anodenfall die Ionisationsspannung der negativen Elektronen für das betreffende Anodenmetall darstellt. Er findet ferner, daß der Anodenfall in dem Kathodenbüschel kleiner als in der Anodenschicht ausfällt, da in diesem Falle die Ionen schon Anfangsgeschwindigkeit besitzen.

Holm hat in seinen Arbeiten zur Theorie des Glimmstromes die Ladungen in der positiven Säule [2]) behandelt. In der letzten Arbeit bringt er eine Theorie des Anodenfalles, zum Teil veranlaßt durch eine Rücksprache mit mir, in der ich ihn auf meine Vorstellungen über den Anodenfall und auf den naheliegenden Zusammenhang zwischen Anodenfall und Ionisierungsspannung hinwies. Seine Theorie ist folgende: Die positiven Raumladungen der positiven Säule vor der Anode können nur dann aufrecht erhalten werden, wenn in der der Anode unmittelbar vorgelagerten Gasschicht positive Ionen geliefert werden. Um aus dieser die nötigen Ionen zu befreien, scheint der sonst für die positive Säule ausreichende Elektronenstrom nicht zu genügen, sondern in dem ankommenden Elektronenstrom müssen mehr Elektronen als sonst, bezüglicherweise alle auf Ionisierungsgeschwindigkeit, bisweilen sogar auf eine noch größere leistungsfähigere Geschwindigkeit als gerade die kleinste Ionisierungsgeschwindigkeit gebracht werden. Dies geschieht, indem sich vor der Anode ein Anodenfall ausbildet. Es entsteht vor der Anode eine negative Ladungsschicht, und die Anode selbst nimmt eine etwas größere Ladung an, als wenn die positive Raumladung bis zur Anode reichte. Diese beiden Ladungen bedingen den Anodenfall. Holm folgert aus seiner Theorie, daß, wenn ein Gas infolge seines elektronegativen Charakters nicht Elektronen, sondern negative Ionen ent-

[1]) Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff, Ann. d. Phys. **18**, 213, 1905.
[2]) Holm, Phys. ZS. **15**, 782, 1914; **19**, 548, 1918.

hält, der Anodenfall groß wird und sogenannte Anodenstrahlen zum Vorschein kommen [1]).

Herr Holm hat in obiger Arbeit zur Stütze seiner Theorie auf von mir noch nicht veröffentlichte Messungen des Anodenfalles verwiesen. Über diese Messungen, die ich im Winter 1917/18 in der Physikalischen Abteilung der Akkumulatorenfabrik A.-G. durch das Entgegenkommen des Leiters dieser Abteilung, Herrn Prof. Dr. Donath, ausführen konnte, soll im folgenden berichtet werden. Während der Ausarbeitung folgender Versuche erschien eine interessante Arbeit des Herrn A. Günther-Schulze [2]) über die Anode des Quecksilberlichtbogens, in der ähnliche Betrachtungen wie die Holmschen über die Größe des Anodenfalles angestellt und durch Versuche belegt werden. Durch diese Veröffentlichung sind meine Versuche über die Druckabhängigkeit des Anodenfalles, die zwanglos aus der Holmschen Theorie folgte, vorweggenommen. Ich möchte aber auf sie, da sie in verschiedenen Punkten die Messungen des Herrn Günther-Schulze ergänzen, eingehen.

§ 1. Die Druckabhängigkeit des Anodenfalles. Skinner [3]), der ausführliche Messungen des Anodenfalles in Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ausführte, findet den Anodenfall unabhängig vom Druck. Gelegentliche Beobachtungen an eben gezündeten Quecksilberdampfgleichrichtern mit noch niedrigem Dampfdruck [4]), ferner an den von mir in gemeinschaftlicher Arbeit mit Herrn Dr. Germershausen entwickelten Wehneltgleichrichtern für hohe Spannungen zeigten mir, daß bei geringem Druck die Anodentemperatur bei gleichbleibender Stromstärke höher als gewöhnlich war, was auf eine Erhöhung des Anodenfalles schließen ließ.

a) Messungen in Quecksilberdampf. Folgende Messung der Druckabhängigkeit des Anodenfalles wurde an einer kugelförmigen Entladungsröhre von etwa 6 cm Durchmesser, die ein kurzes Seitenrohr von 1,5 cm Durchmesser besaß, vorgenommen. In diesem Seitenrohr saß eine 10 mm lange, 6,5 mm dicke aufgerauhte Graphitanode, der 3 mm entfernt eine 0,3 mm dicke Platinsonde gegenüberstand. Ungefähr in der Mitte der Kugel befand sich eine Wehneltkathode, 3,3 cm von der Anode entfernt. Der Anodenfall wurde mit einem Quadrantelektrometer gemessen. Die Röhre, in der sich ein Queck-

---

[1]) Gehrcke und Reichenheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 257, 1908; Gehrcke, Handbuch der Radiologie III, S. 29.

[2]) ZS. f. Phys. **13**, 378, 1923.

[3]) Skinner, Phil. Mag. **8**, 397, 1904.

[4]) Vgl. A. Günther-Schulze, l. c., S. 386.

silbertropfen befand, wurde sorgfältig ausgepumpt und abgeschmolzen. Bei den Messungen befand sie sich in einem Vaselinölbad, das von der Röhre selbst geheizt wurde.

Tabelle 1 enthält die Stromstärke i, die gemessene Temperatur t, p ist der entsprechende Druck, A der Anodenfall.

Tabelle 1.

i Amp.	t Grad	p mm Hg	A Volt	i Amp.	t Grad	p mm Hg	A Volt
1,00	24	0,002	13,0	0,82	105	0,35	5,65
1,00	40	0,006	11,3	0,76	105	0,35	5,15
1,00	51	0,012	8,8	1,92	105	0,35	4,15
1,00	58	0,018	8,3	2,92	105	0,35	4,01
1,00	64	0,026	7,8	1,05	110	0,45	4,53
1,00	71	0,050	7,15	1,42	110	0,45	4,15
1,00	101	0,29	4,90	4,30	110	0,45	4,08
1,06	105	0,35	4,73				

Man sieht, daß der Anodenfall mit wachsendem Druck sich einem Endwert nähert. Dieser Endwert von etwa 4,0 Volt ist in guter Übereinstimmung mit den Werten, die Matthies[1]) an einer Eisenanode mittels seiner Ringsondenmethode bestimmte. Er fand bei 3 Amp. einen Anodenfall von 4,07 Volt, bei 3,5 Amp. 4,06 Volt, bei 4 Amp. 4,04 Volt, bei 4,5 Amp. 3,94 Volt. Aus den Messungen von Wills an Eisenanoden[2]) ergibt sich unter Berücksichtigung des Sondenabstandes von 1 cm und des Gradienten von 0,55 Volt cm^{-1} ein ähnlicher Endwert des Anodenfalles von 4,05 Volt. Knipp[3]) mißt als niedrigsten Wert des Anodenfalles an einer Platinanode 3,8 bis 4,0 Volt. Der Endwert des Anodenfalles an Graphit, Eisen und Platin ist somit praktisch gleich, möglicherweise unterscheiden sich die Werte um die Differenzen ihrer Kontaktpotentiale. Der Anodenfall fällt nach Tabelle 1 mit wachsender Stromstärke, die Werte von Matthies und Wills zeigen dasselbe. Nach Wills beträgt der Anodenfall bei 1,25 Amp. 6,5 Volt, bei 3,25 Amp. 4,6 Volt. Unter Berücksichtigung des Gradienten kommt man für 1,25 Amp. auf 5,8 Volt, bei 3,25 Amp. auf 4,05 Volt. Dieser starke Abfall des Anodenfalles bei wachsender Stromstärke in den Messungen von Wills ist wohl zum größten Teil daraus zu erklären, daß der Dampfdruck des Quecksilbers bei der Stromstärke von 1,25 Amp. noch zu gering war, so daß also der Anodenfall noch im druckabhängigen

1) Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 552, 1911.
2) Phys. Rev. **19**, 65, 1904.
3) Ebenda **31**, 97, 1910.

Gebiet gemessen wurde. Der bei obigen Messungen und bei den Messungen von **Matthies** bestehende Abfall des Anodenfalles mit wachsender Stromstärke dürfte aber reell sein. Durch die wachsende Stromstärke werden entsprechend der Vorstellung von **van der Bijl**[1]) immer mehr angeregte Atome geschaffen, so daß also vor der Anode eine immer geringere Spannung durchlaufen zu werden braucht, um die zur Aufrechterhaltung der Entladung erforderlichen positiven Ionen zu erzeugen.

Stark, Retschinsky und **Schaposchnikoff**[2]) finden bei ihren Messungen des Anodenfalles in Quecksilberdampf ein Ansteigen des Anodenfalles mit wachsender Stromstärke, besonders stark an einer Quecksilberanode, weniger stark an einer mit Quecksilber gekühlten Eisenanode. Ob dieses Ansteigen mit dem Freiwerden von Gasen bei höherer Belastung oder mit einer auf die angeregten Atome gerichteten Blaswirkung des verdampfenden Anodenquecksilbers oder des Kühlungsquecksilbers der Eisenanode zusammenhängt, müßten besondere Versuche entscheiden. Ferner wurde in dieser Abhandlung gefunden, daß an einer glühenden Anode der Anodenfall größer ist als an einer niedrig temperierten. Als Beweis hierfür werden folgende Tabellen gegeben:

Stromstärke 3 Amp.			Stromstärke 7 Amp.		
Zeit nach Zünden	Anodenfall		Zeit nach Zünden	Anodenfall	
10 sec	12,4	Anode hellrot	5 sec	13,6	Anode gelb
20 „	11,1		10 „	13,3	
30 „	10,1		15 „	13,1	
40 „	9,8				
50 „	9,6		20 „	7,0	Anode dunkelrot
60 „	11,1		25 „	6,6	
70 „	5,3		30 „	6,6	
80 „	5,0		35 „	6,6	
90 „	4,8		40 „	6,6	
100 „	4,7				

Für den raschen Übergang des Anodenfalles von den hohen zu den niedrigen Werten geben die Verfasser folgende Erklärung: Die Erhöhung des Anodenfalles durch Temperatursteigung der anodischen Strombasis hängt auch ab von der Dichte des Dampfes vor der Anode, sie ist um so kleiner, je größer die Dampfdichte ist. Da die Erhöhung der Dampfdichte demnach mit einer Erniedrigung der Anodentemperatur verbunden ist und da mit dieser schnell der

1) Phys. Rev. **10**, 546, 1917.

2) Ann. d. Phys. **18**, 213, 1905.

Anodenfall sinkt, so muß der Übergang des Anodenfalles von den Werten an heißer zu den Werten an kalter Anode ebenfalls sehr schnell erfolgen. Child[1]) hat in seiner Arbeit über die Beziehung zwischen der Elektrodentemperatur und der Spannung des Lichtbogens die Messungen obiger Verfasser zu bestätigen und zu erklären versucht, er kommt aber nicht zu eindeutigen Resultaten. Aus der Druckabhängigkeit des Anodenfalles folgt nach meiner Meinung ohne weiteres die Erklärung dieser Versuche. Nach der Zündung ist der Druck vor der Anode noch niedrig, infolgedessen ist der Anodenfall hoch und dementsprechend auch die Temperatur der Anode. Nach einer gewissen Zeit, die angenähert umgekehrt proportional der Stromstärke ist, ist durch das an der Kathode verdampfende Quecksilber und durch den Energieumsatz in der positiven Säule und an der Anode das Entladungsrohr bis zur Anode durchgewärmt, so daß an der Anode ziemlich rasch der Druck von niedrigen zu hohen Werten übergeht. Hierdurch wird der rasche Übergang des Anodenfalles von hohen zu niedrigen Werten erklärlich.

In dem von Holm[2]) gegebenen Hinweis auf meine hier vorliegenden Messungen war gesagt, daß der Anodenfall in Edelgasen und Quecksilberdampf etwa gleich der Ionisierungsspannung, in Stickstoff und Wasserstoff etwa in der Größe der doppelten kleinsten Ionisierungsspannung auftrat. Nach dem Vorgange von Stark[3]) lag es nahe, daß ich die von mir gemessenen Werte des Anodenfalles (vgl. Tab. 1) in Beziehung setzte zu der von Frank und Hertz[4]) bestimmten Spannung von 4,9 Volt, bei der die Resonanzlinie 2537 Å auftrat, und die damals als kleinste Ionisierungsspannung angesprochen wurde. Seitdem ist aber diese Spannung als eine der Resonanz- oder Anregungsspannungen des Quecksilberdampfes erkannt worden, während Ionisation erst bei 10,38 Volt eintritt.

Herr Günther-Schulze sieht in seiner Arbeit (l. c.) als unteren Grenzwert des Anodenfalles die inzwischen gefundene niedrigste Anregungsspannung von 4,68 Volt ($\lambda = 2656{,}5$ Å) an. Er sagt hierüber zusammenfassend: „Ist die Intensität der Anregung so gering, daß sie zu vernachlässigen ist, so nimmt der Anodenfall mit steigendem Druck von höheren Werten bis auf etwas über 10,4 Volt (Ionisierungsspannung) ab und wird nach dem Erreichen dieses Wertes vom Druck unabhängig. Besteht dagegen maximale Anregung, so sinkt

---

[1]) Phys. Rev. **30**, 311, 1910.
[2]) Phys. ZS. **19**, 550, Anm. 2, 1918.
[3]) Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff, l. c.
[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 1913; **16**, 457, 1914.

der Anodenfall mit zunehmendem Druck auf etwas über 4,68 Volt und bleibt dann konstant."

Hierbei und bei meiner früheren Auffassung ist vorausgesetzt, daß die Elektronen in ihrer überwiegenden Mehrheit vor ihrem Eintritt in das Gebiet des Anodenfalles keine Geschwindigkeit besitzen. Die Temperaturmessungen an der Anode scheinen hierfür zu sprechen, da nach der Arbeit des Herrn Günther-Schulze der aus der Temperatur der Anode berechnete Wert des Anodenfalles mit dem direkt gemessenen Wert übereinstimmt.

Nimmt man aber an, daß ein geringer Prozentsatz von Elektronen in das Gebiet des Anodenfalles mit Geschwindigkeiten eintritt, die etwas geringer als die wichtigsten Anregungsspannungen von 4,66 bzw. 4,86, 6,67 und 7,69 Volt sind, so müßten noch etwas über 5,73 bzw. 5,53, 3,72 und 2,70 Volt durchlaufen werden, bis die Ionisierungsspannung von 10,39 Volt erreicht ist. Nach dieser Vorstellung müßte also der Anodenfall Werte annehmen können, die etwas größer als die Differenz zwischen Ionisierungsspannung und den wichtigsten Anregungsspannungen sind. Nimmt man noch den Fall an, daß Elektronen ohne Anfangsgeschwindigkeit eintreten, so wäre außer den Anodenfällen von 5,73 bzw. 5,53, 3,72 und 2,70 Volt ein Anodenfall von 10,39 Volt möglich, doch ist dieser nur bei sehr geringer Strom- bzw. Anregungsdichte zu erwarten.

Dieselben Grenzwerte des Anodenfalles erhält man, wenn man annimmt, daß vor der Anode jedes positive Ion bei Ionisation in zwei Stufen von zwei beschleunigten Elektronen erzeugt wird. Diese wahrscheinlichere Erklärungsweise ist durch eine eben erschienene Arbeit von H. Schüler über Kathoden- und Anodenfall im Hg-, Zn-, Cd- und Mg-Vakuumlichtbogen [1]) vorweggenommen. Nach dieser Arbeit sind im Quecksilberdampf folgende Ionisierungsspannungen möglich: $1S = 10{,}39$; $2p_3 = 5{,}74$; $2p_2 = 5{,}52$; $2p_1 = 4{,}95$; $2P = 3{,}72$; $1s = 2{,}69$ und $2S = 2{,}49$ Volt. Von diesen Werten werden durch die Messungen des Herrn Schüler sowie aus früheren Messungen die Werte von 3,72 und 2,69 Volt bestätigt.

Das vorliegende Beobachtungsmaterial sei hier nochmals aufgeführt. Die niedrigsten Werte von Matthies, Knipp, Wills und mir liegen näher an 3,72 Volt als an 4,68 Volt, dem von Günther-Schulze angenommenen Grenzwert. Weintraub [2]) hat an Eisen und Graphit einen Anodenfall von 2,5 Volt beobachtet, der dem Wert

[1]) ZS. f. Phys. **14**, 32, 1923.
[2]) Phil. Mag. **7**, 95, 1904.

von 2,7 Volt nahe liegt. Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff (l. c.) finden bei geringem Anodenabstand aus dem Gesamtabfall eines Quecksilberlichtbogens an Aluminium einen Anodenfall von 2,84 Volt bei 3 Amp., von 3,64 Volt bei 3,8 Amp., ferner an Eisen 3,14 bis 3,64 Volt bei einer Stromstärke von 3,6 bis 9,3 Amp. Ich konnte an einem Glasgleichrichter bei einem Anodenabstand von 3 cm kurze Zeit nach der Zündung einen Gesamtabfall von 9,0 Volt bei 4 Amp. messen. Hieraus folgt nach Verminderung um den Kathodenfall von 5,27 Volt ein Anodenfall von 3,73 Volt an einer Graphitanode. Alle diese Werte liegen in der Nähe von 2,70 bzw. 3,72 Volt.

Ferner müßte noch ein Grenzwert des Anodenfalles von 5,73 Volt und ein Grenzwert von 10,39 Volt möglich sein. Diese Werte sind bei geringen Stromstärken zu erwarten. Leider habe ich in Tabelle 1 Messungen bei geringer Stromstärke nicht vorgenommen. Extrapoliert man aus Tabelle 1 den Anodenfall für den Strom Null aus der Messung beim Druck 0,35 mm Hg, so erhält man einen Anodenfall von 6,01 Volt, also nicht weit entfernt von dem zu erwartenden Wert von 5,73 Volt. An einem Entladungsrohr mit einer Nickelanode konnte ich bei einer Temperatur von 110° und einem Strom von 3,1 mA einen Gesamtabfall von 5,94 Volt, bei einer Temperatur von 102° und einem Strom von 1,1 bis 2,4 mA einen Gesamtabfall von 10,45 Volt beobachten. Da bei Verwendung von Wehneltkathoden und bei geringem Strom der Anodenabfall nur um Bruchteile eines Volt kleiner als der Gesamtabfall ist, so dürften hiermit auch die bei 5,73 und 10,39 Volt liegenden Grenzwerte des Anodenfalles nachgewiesen sein.

Wenn also in der Deutung der bisherigen Versuchsergebnisse früherer und dieser Messungen gegenüber der Arbeit des Herrn Günther-Schulze eine Abweichung besteht, so wurde in Übereinstimmung mit seiner Arbeit gefunden die Druckabhängigkeit des Anodenfalles und die Unabhängigkeit des Anodenfalles von der Temperatur. Die auch nach Günther-Schulze unsichere Abhängigkeit vom Anodenmaterial scheint nach den bisherigen Versuchsergebnissen bei großen Stromdichten an der Anode kaum vorhanden zu sein, wie auch die Messungen von Schüler (l. c.) zeigen. Von einer gewissen Stromstärke an ist in Übereinstimmung mit der Arbeit von Günther-Schulze der Anodenfall praktisch konstant; diese Arbeit ergänzend wird gefunden, daß er mit fallender Stromstärke bis zu einem Grenzwert ansteigt.

b) Messungen in Wasserstoff. Es wurde ein Entladungsrohr von 2 cm lichter Weite und 16,75 cm Länge zwischen einer Wehnelt-

kathode und einer kreisrunden Platinanode von 1,6 cm Durchmesser verwendet. Die Platinanode war 0,08 mm dick. Vor ihr befand sich eine Platinsonde von 0,3 mm Dicke. Im Rohre waren weitere Sonden verteilt. Zwischen Anodensonde und der ihr zunächst gelegenen war 5,15 cm Abstand. An der Röhre war zur Einführung von Wasserstoff ein Palladiumrohr, zur Druckmessung des eingeführten Wasserstoffs ein Hitzdrahtvakuummeter nach Pirani[1]) angeschmolzen. Die Entladungsröhre samt Palladiumrohr und Vakuummeter wurde nach dem Auspumpen abgeschmolzen. Tabelle 2 gibt die gefundenen Werte.

Tabelle 2.

i Amp.	p mm	A Volt beob.	X Volt/cm	A_0
0,052	0,84	21,1	13,7	17,0
0,088	0,86	21,5	—	—
0,05	0,62	20,8	12,8	17,0
0,149	0,65	21,7	12,8	17,9
0,042	0,475	21,8	11,62	18,3
0,123	0,475	21,2	10,9	17,9
0,24	0,490	21,1	11,1	17,8
0,092	0,335	21,2	10,0	18,2
0,24	0,375	19,4	9,36	16,6
0,39	0,380	19,2	9,36	16,6
0,120	0,18	20,6	7,18	18,4
0,236	0,205	20,2	7,24	18,0
0,488	0,205	19,8	7,49	17,55
0,39	0,08	23,2	4,43	21,9
0,27	0,045	26,0	3,14	25,1
0,27	0,032	28,4	2,84	27,5
0,255	0,0235	29,7	2,97	28,8
0,225	0,0180	29,9	2,90	29,0
0,208	0,0155	31,6	2,80	30,8
0,200	0,015	32,6	2,68	31,8
0,155	0,010	36,0	2,66	35,2
0,120	0,0065	42,2	—	—
0,08	0,0035	50,0	—	—
—	—	66 bis über 100	—	—

In vorstehender Tabelle ist A der gemessene Anodenfall, p der aus der Eichungskurve des Hitzdrahtvakuummeters ermittelte Druck im Manometer. Die angegebenen Drucke können nur zur Orientierung dienen, da infolge der Erwärmung der Entladungsröhre der Druck im Manometer mit wachsender Stromstärke stieg, die Gasdichte, auf die es in der positiven Säule allein ankommt, somit in der Entladungsröhre abnahm. Zeigte z. B. das Manometer vor dem Einschalten einer Gasentladung von 0,39 Amp. einen Druck von 0,062 mm

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. 8, 686, 1906.

an, so sank beim Einschalten der Druck im Manometer auf 0,050 mm, vermutlich, weil Gas in die Entladungsbahn gezogen wurde, und stieg infolge der Erwärmung des Gases in der positiven Säule sofort wieder an und erreicht schließlich einen Wert von 0,0867 mm. Dann wurde der Wasserstoff erst langsam, dann mit sinkendem Druck immer schneller durch chemische Umsetzungen an der Wehneltkathode gebunden. Auf diese Weise sind in der Tabelle die Messungen von 0,08 mm an abwärts gewonnen. Die Gradienten X sind durch Sondenmessung direkt beobachtet. Bei den niedrigsten Drucken veränderten sich die Werte des Anodenfalles und der Spannung an der zweiten Sonde so rasch, daß der Gradient leider nicht mehr feststellbar war, und somit ein Anwachsen des Gradienten, das aus meiner Arbeit zur Theorie der positiven Säule[1]) folgt, nicht sicher festgestellt werden konnte. Jedenfalls spricht aber die Konstanz des Gradienten bei den niedrigen Drucken dafür, daß der Gradient nicht auf Null herabsinken kann. Die Drucke oberhalb 0,08 mm sind durch Zuführung neuen Wasserstoffs durch das Palladiumrohr hergestellt worden, die Gradienten X sind hierbei durch Ausmessung der Schichten unter Zugrundelegung einer Schichtpotentialdifferenz von 12 Volt[2]) berechnet. A_0 ist der auf den Sondenabstand Null mit Hilfe des Gradienten reduzierte Anodenfall (Sondenabstand 3 mm). Diese Reduktion ist etwas willkürlich in der Annahme eines mittleren Gradienten in einer geschichteten Entladung und in der Annahme, daß der Gradient bis zur Anode konstant ist. Er nimmt bekanntlich vor der Anode etwas ab.

Der Anodenfall in Wasserstoff ist bei Drucken über 0,20 mm konstant und unabhängig von der Stromstärke im Bereiche 0,05 bis 0,50 Amp. Er beträgt im Mittel 17,6 Volt. Dieser Wert ist um 1,2 Volt größer als die Ionisierungsspannung ($16,4 \pm 0,25$ Volt) des Wasserstoffs[3]). Skinner[4]) hat bei geringen Stromstärken an Platin 17,3 bis 18,4 Volt bei einem Druck von 1,71 mm gemessen. Der Zusammenhang mit der Ionisierungsspannung, auf den auch Th. Krüger (l. c.) hingewiesen hat, ist wohl ohne weiteres aus den Holmschen Vorstellungen erklärlich.

§ 2. Der Anodenfall in Argon, Neon und in Stickstoff.

a) Der Anodenfall in Argon und Neon bei kurzer positiver Säule. Ein ähnliches Entladungsrohr mit Platinanode (10 mm

---

1) ZS. f. Phys. **14**, 191, 1923.

2) Neubert, Ann. d. Phys. **42**, 1454, 1913.

3) Th. Krüger, Ebenda **64**, 288, 1921, korrigiert gemäß Franck, ZS. f. Phys. **11**, 155, 1922.

4) Phil. Mag. (6) **8**, 387, 1904.

Durchmesser, 0,08 mm dick), wie das bei den Messungen im Quecksilberdampf verwendete, wurde nach dem Auspumpen mit einem Argon-Stickstoffgemisch (30 Proz. N_2) gefüllt und von der Pumpe abgeschmolzen. Durch chemische Umsetzungen an der Wehneltkathode wird in Anwesenheit von Kohlenstoff der Stickstoff gebunden, und man erhält ein spektral sehr reines Argon. Beim Einschalten zeigt sich zunächst der Anodenfall des Stickstoffs. Sobald die letzten Stickstoffreste verschwinden, beginnen Regulierwiderstände, die auf Eisenrohre gewickelt sind, wohl infolge Schwankungen des Anodenfalles, zu summen. Wurden die Röhren mit Spannungen, die wenig größer als die Entladungsspannung der Röhren waren, z. B. mit 30 Volt, betrieben, so zeigte sich diese Erscheinung besonders stark; der Gesamtabfall an der Röhre und der Anodenfall an Graphitanoden ergab sich bis 4 Volt höher, als wenn die Röhre mit 110 Volt betrieben wurde. Die endgültigen Messungen wurden deshalb mit 110 Volt unter Vorschaltung von Glühlampenwiderständen vorgenommen. Der Abstand zwischen Anode und Kathode betrug 3,3 cm, der Kugeldurchmesser 6 cm; der Ansatz, in dem sich die Anode mit der 3 mm entfernten Platinsonde befand, hatte 1,3 cm lichte Weite. Tabelle 3 enthält die beobachteten Werte.

Tabelle 3. Argon, Platinanode.

$p = 0{,}93$ mm			$p = 0{,}5$ mm		
Amp.	Anodenfall Volt	Gesamtabfall Volt	Amp.	Anodenfall Volt	Gesamtabfall Volt
0,04	15,0	16,0	0,100	15,25	16,8
0,11	13,7	14,7	—	—	—
0,20	13,05	13,8	—	—	—
0,36	12,10	13,1	0,300	13,70	16,9
0,56	11,45	13,1	0,470	12,2	17,3
0,76	11,35	13,7	0,703	11,4	17,3
1,04	11,30	14,2	0,980	11,35	18,2
1,52	11,30	15,1	1,49	11,00	19,8

Der Anodenfall an Platinanoden in Argon beträgt bei hoher Stromstärke 11,3 Volt, beim Strom Null beträgt er etwa 16,0 Volt, wovon noch 0,5 bis 1,0 Volt für den Spannungsabfall in der positiven Säule zwischen Sonde und Anode abzuziehen sind. Von Hertz[1]) sind in Argon als Anregungsspannungen 11,55, 13,00, 14,00, und als Ionisierungsspannung 15,30 Volt [korrigiert nach Franck (l. c.)] gemessen worden. Hiernach ist also der Anodenfall in Argon bei geringer

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 3, 45, 1922.

Stromstärke gleich der Ionisierungsspannung, er nimmt mit wachsender Stromstärke bis zur niedrigsten Anregungsspannung ab.

Der Anodenfall kann noch kleiner als 11,3 Volt werden, wenn man durch geringere Beheizung den Kathodenfall an der Wehneltkathode erhöht, so daß also einzelne Elektronen mit Anfangsgeschwindigkeiten in das Gebiet des Anodenfalles eintreten, wie folgende Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4. Argon, Platianode.
$p = 0{,}5$ mm, Stromstärke 0,96 Amp.

Heizstromstärke Amp.	Anodenfall Volt	Gesamtabfall Volt
9,0	11,60	17,2
8,6	11,55	17,8
8,0	11,35	18,2
7,5	11,20	19,3
7,0	10,90	20,1
6,0	10,30	21,4
unbeheizt	10,35	22,8

Der Gesamtabfall an der Entladungsröhre setzt sich zusammen aus dem Anodenfall, dem geringen Spannungsabfall im Gas und dem Kathodenfall an der Wehneltkathode. Das Ansteigen des Gesamtabfalles bei höheren Stromstärken erklärt sich aus einem Ansteigen des Kathodenfalles, da bei höheren Stromstärken die Entladung an der Wehneltkathode immer mehr als Calciumoxydlichtbogen brennt. Bei frisch präparierten Wehneltkathoden mit dünner Wehneltschicht ist der Kathodenfall sehr klein; unter diesen Umständen konnte bei 11,2 bis 11,9 Volt, also bei der kleinsten Anregungsspannung, eine Entladung von 0,1 bis 0,45 Amp. durch die Röhren geschickt werden.

An Graphitanoden wurden wesentlich niedrigere Anodenfälle beobachtet. Der niedrigste Wert war bei 0,975 mm Argondruck und 0,96 Amp. 8,45 Volt. Folgende beiden Messungsreihen (Tabelle 5) wurden bei einem Druck von 0,5 mm an aufeinanderfolgenden Tagen erhalten.

Der Grenzwert des Anodenfalles bei niedriger Stromstärke liegt wieder bei 16,0 Volt, während bei hohen Stromstärken der Anodenfall bis um 2,5 Volt niedriger als bei der Messung an Platinanoden gefunden wird. Es zeigte sich, daß die Werte des Anodenfalles, besonders in der ersten Meßreihe, schwankten, je nachdem die kurze positive Säule an der Anode ansetzte. Die Unterschreitungen des normalen Wertes des Anodenfalles von 11,3 Volt zeigten sich später noch stärker bei den Messungen an Röhren mit langer positiver Säule.

Tabelle 5. Argon, Graphitanode, $p = 0{,}5$ mm.

Amp.	Anodenfall Volt		Gesamtabfall Volt	
0,08	14,5	13,0	17,2	16,7
0,26	11,1	10,9	15,4	16,1
0,45	9,4	10,05	14,7	16,7
0,70	9,0	9,9	16,2	17,1
0,96	9,4	9,55	17,2	—
1,52	8,9	9,70	17,2	18,3
1,97	9,2	10,00	18,0	18,8
2,46	8,95	9,80	18,2	18,8
3,02	9,35	10,00	17,7	18,6
4,11	10,08	10,40	17,8	18,4

Es wurde noch eine Messung des Anodenfalles an einer Graphitanode in einem etwa 30 Proz. Helium enthaltenden Gemisch von Neon und Helium bei 2,5 mm Druck vorgenommen. Folgende Tabelle 6 enthält die gefundenen Werte.

Tabelle 6. Neon—Helium, Graphitanode, $p = 2{,}5$ mm.

Amp.	Anodenfall Volt		Gesamtabfall Volt	
0,034	—	16,8	—	19,4
0,07	16,8	16,6	21,8	23,3
0,15	—	19,8	—	27,6
0,22	19,2	19,4	28,5	27,7
0,31	19,1	—	26,2	—
0,36	—	18,7	—	28,8
0,55	17,0	17,6	30,1	29,9
0,91	17,0	17,0	29,3	30,6
1,44	17,1	17,9	30,2	31,8
2,00	17,4	17,9	30,0	31,1

Der niedrigste Wert des Anodenfalles von 16,6 bis 17,0 Volt weicht wenig von der von Hertz (l. c.) bestimmten niedrigsten Anregungsspannung des Neons [16,65 Volt, korrigiert nach Franck (l. c.)] ab, der andere Grenzwert von 19,8 Volt entspricht entweder der zweiten Anregungsspannung des Neons von 18,45 Volt oder vermutlich eher der niedrigsten Anregungsspannung des Heliums von 19,77 Volt. Bei Herabregulierung der Stromstärke auf sehr geringe Werte setzte die Entladung bei 22,8 Volt aus. Der Anodenfall bei geringer Stromstärke wird infolge des Spannungsabfalles in der positiven Säule zwischen Sonde und Anode etwa 1 Volt niedriger als der Gesamtabfall sein, woraus sich ein Anodenfall von 21,8 Volt ergibt, welcher Wert der Ionisierungsspannung des Neons von 21,5 Volt entspricht.

b) **Der Anodenfall in Argon und einem Argon-Stickstoffgemisch bei langer, positiver Säule.** Es wurde erwartet, daß in Entladungsröhren mit langer, positiver Säule konstantere Werte des Anodenfalles beobachtet werden könnten. Es traten aber noch größere Schwankungen und größere Unterschreitungen des Wertes von 11,3 Volt auf. Folgende Messung wurde in einem Rohr von 20 mm lichter Weite vorgenommen; der Abstand zwischen Anode und Kathode betrug 102 mm. Vor der 10 mm langen zylindrischen Graphitanode von 6 mm Durchmesser befand sich in 3 mm Abstand eine Platinsonde, in 41,5 mm Abstand von dieser war eine weitere Sonde angebracht, dann folgten Sonden im Abstande 33,8 und 21,0 mm. Diese letzte Sonde war etwa 3 mm von der Kathode entfernt. In folgender Tabelle ist A der Anodenfall in Volt, X_1 der Gradient in Volt/cm zwischen Sonde 1 und 2, X_2 der Gradient zwischen Sonde 2 und 3.

Tabelle 7. Argon, Graphitanode, $p = 1$ mm.

Amp.	A	X_1	X_2	Amp.	A	X_1	X_2
0,084	9,7	1,30	1,71	0,03	9,7	2,02	2,13
0,220	7,3	1,11	1,42	0,084	9,35	1,29	1,57
0,396	7,9	0,915	1,27	0,22	11,1	0,94	1,21
0,54	10,8	0,724	1,210	0,43	11,0	0,675	1,06
0,71	11,0	0,506	1,065	0,64	11,2	0,530	1,01
0,975	11,4	0,410	0,770	0,98	11,1	0,376	0,634
1,46	11,2	0,144	0,799	1,50	11,7	0,169	0,681
2,05	11,15	0,048	0,755	2,02	11,8	0,087	0,710

Es besteht nach Tabelle 7 eine deutliche Wechselwirkung zwischen der Größe des Anodenfalles und dem Spannungsgefälle in der positiven Säule. Bei kleinem Anodenfall in der ersten Messungsreihe ist der Potentialgradient X_1 und X_2 größer als in der zweiten Messung. Die Einwirkung des Anodenfalles auf den Potentialgradienten erstreckte sich auf die vorgelagerte positive Säule, also bis auf 7,5 cm Entfernung von der Anode. Das Stromintervall, bei dem anormal niedrige Anodenfälle auftreten, liegt nach obiger Tabelle und weiteren Messungen an diesem Rohre zwischen 0,08 und 0,6 Amp. Bei 1,5 Amp. tritt ein rascheres Abfallen des Gradienten ein, so daß der Gradient vor der Anode bis auf 4 cm Abstand fast Null wird. Es wird also bei großen Stromstärken an der Anode im Gebiet des Anodenfalles ein Überschuß von positiven Ionen erzeugt, der der vorgelagerten positiven Säule zugute kommt, so daß sich ein niedrigerer Gradient als in den weiter entfernten Teilen der positiven Säule einstellen kann. Messungen des Gradienten in der positiven Säule von Edelgasen müssen also möglichst weit von der Anode vorgenommen werden.

Bei dem niedrigen Werte des Anodenfalles in Tabelle 7 setzte die Entladung in der Mitte der der positiven Säule zugewandten Grundfläche der zylinderförmigen Anode büschelförmig an, während bei 0,084 Amp. die Entladung die Grundfläche kappenförmig und das obere Ende wulstartig umgab. Bei höherer Stromstärke war die Anode ganz vom positiven Licht eingehüllt.

Ferner wurden Messungen an einem Entladungsrohr von 2 cm lichter Weite vorgenommen, welches eine scheibenförmige Platinanode von 16 mm Durchmesser und 0,08 mm Dicke besaß. Der Abstand zwischen Anode und Kathode betrug 16,5 cm. Die Anodensonde war 3 mm von der Anode entfernt, zwischen der Anodensonde und der darauf folgenden Sonde war 5,6 cm, zwischen dieser und der nächsten Sonde 4,9 cm Abstand. In folgender Tabelle 8 ist i die Stromstärke in Ampere, A der Anodenfall, X_1 und X_2 die beobachteten Gradienten zwischen Sonde 1 und 2 bzw. 2 und 3. Ferner sind unter X_2 (ber.) die aus folgender Formel:

$$X_2 = 0{,}664 + \frac{0{,}0670}{0{,}01925 + i}$$

berechneten Gradienten angeführt.

Tabelle 8. Argon, Platinanode, $p = 1{,}39$ mm.

i	A	i	X_1	i	X_2 beob.	X_2 ber.
0,0006	11,3	0,0006	2,80	0,0006	3,50	4,03
0,001	10,3	0,00101	2,80	0,00101	3,45	3,96
0,0051	9,65	0,0052	2,80	0,0052	3,39	3,40
0,01	9,05	0,010	2,44	0,010	2,95	2,95
—	—	0,020	1,96	0,020	2,36	2,36
0,038	10,0	0,0382	1,60	0,0382	1,79	1,83
—	—	0,0529	1,37	0,0520	1,65	1,60
—	—	0,070	1,20	0,0640	1,49	1,47
0,093	9,15	0,093	1,07	0,0952	1,24	1,25
—	—	0,176	0,86	0,191	0,985	0,982
—	—	0,238	0,77	0,280	0,846	0,888
0,310	9,75	0,312	0,665	0,382	0,745	0,831
0,550	8,65	0,552	0,51	0,472	0,694	0,800
—	—	—	—	0,718	0,674	0,755
1,069	8,75	1,056	0.322	1,01	0,537	0,729
1,49	9,05	1,50	0,260	1,48	0,510	0,709
2,12	9,60	2,13	0,202	2,02	0,500	0,697
2,98	8,1	2,98	0,384	2,98	0,495	0,686

Der Anodenfall liegt bei dieser Messung bis 3,2 Volt niedriger als der normale Wert von 11,3 Volt. Der niedrigste Wert des Anodenfalles, der bei einem Druck von 0,686 mm beobachtet wurde, war 5,8 Volt. Das Stromgebiet, in dem diese niedrigen Werte vorzugsweise auftraten, lag zwischen 0,08 und 0,50 Amp. Auch bei Strom-



stärken von 3 Amp. traten, wie z. B. in obiger Messung, niedrige Werte auf, wenn die Anode an der Ansatzstelle der positiven Säule besonders stark glühte. Der Ansatz der positiven Säule an der Anode war, je nach der Stromstärke, ganz verschieden; bei einem Druck von 0,41 mm und einer Stromstärke von 1,03 Amp. setzte z. B. die positive Säule auf der Rückseite der Anode an und zwängte sich zwischen Röhrenwandung und der Anode in einem dünnen leuchtenden Faden hindurch, während die Vorderseite der Anode kein Leuchten aufwies. Der Anodenfall war hierbei 8,7 Volt. Auf Einzelheiten der Leuchterscheinung und auf den Spannungsverlauf von der Kathode bis zur Anode werde ich in einer weiteren Veröffentlichung zurückkommen.

Welche Ursache die Unterschreitungen des normalen Wertes von 11,3 Volt haben, läßt sich nach den bisherigen Versuchen nicht mit Sicherheit sagen. Entweder treten einzelne Elektronen mit Geschwindigkeiten in das Gebiet des Anodenfalles ein, oder es werden angeregte Argonatome im Gebiet des Anodenfalles durch weitere Elektronenstöße ionisiert. Im Quecksilberdampf ergab sich der Anodenfall gleich der Differenz zwischen Ionisierungsspannung und Anregungsspannung. Der entsprechende Wert würde in Argon 15,30 — 11,55 = 3,75 Volt betragen. Der bei den Messungen beobachtete niedrigste Wert des Anodenfalles von 5,8 Volt ist von 3,75 Volt noch sehr weit entfernt, außerdem wurde er bei mittleren Stromstärken beobachtet, nicht wie im Quecksilberdampf bei hohen Stromstärken, so daß die Erklärung der Unterschreitungen durch die Annahme der Ionisierung angeregter Atome fraglich erscheint.

Der Verlauf des Gradienten X_2 ist in Fig. 1 dargestellt. Zwischen 0,005 und 0,200 Amp. liegen die beobachteten Werte, durch ⊙ bezeichnet, sehr gut auf der aus obiger Gleichung berechneten Kurve. Die mit $\times$ bezeichneten Punkte sind bei einer Messung an derselben abgeschmolzenen Röhre 14 Tage später beobachtet. Die berechneten Werte unter 0,005 Amp. weichen stark von den beobachteten Werten ab. Man sieht aber klar aus der Kurve, daß die Abweichung auf eine Unregelmäßigkeit des Gradienten zurückzuführen ist. Entweder setzt der gesteigerte Anodenfall den Gradienten der positiven Säule herab, oder die Entladung wird bei der geringen Stromstärke intermittierend, was ich gelegentlich beobachten konnte. Von 0,2 Amp. ab liegen die berechneten Werte bedeutend über den beobachteten Werten. Dies erklärt sich aus der Einwirkung der an der Anode erzeugten positiven Ionen auf den Gradienten in der vorgelagerten positiven Säule. Die Werte von X_1 sind ja durchweg niedriger als

die Werte X_2, von 0,2 Amp. ab werden auch die Werte X_2 erniedrigt, besonders stark von 0,7 Amp. ab. Die Knicke in der Gradientenkurve für X_1 und X_2 dürften reell sein, gelegentlich konnte ich Sprünge des Gradienten beobachten, z. B. bei einer Messung bei 1,5 Amp. und beim Drucke 0,686 mm sprang der Gradient X_2 von 0,795 auf 0,63 Volt/cm, da der Anodenfall von 9,7 auf 11,0 Volt stieg.

Zum Schluß sei noch eine Messung in einem Stickstoff-Argongemisch beim Druck 1,57 mm (Teildruck des Stickstoffs 0,471 mm) mitgeteilt. Die Röhre, die mit der in Tab. 8 verwandten Röhre

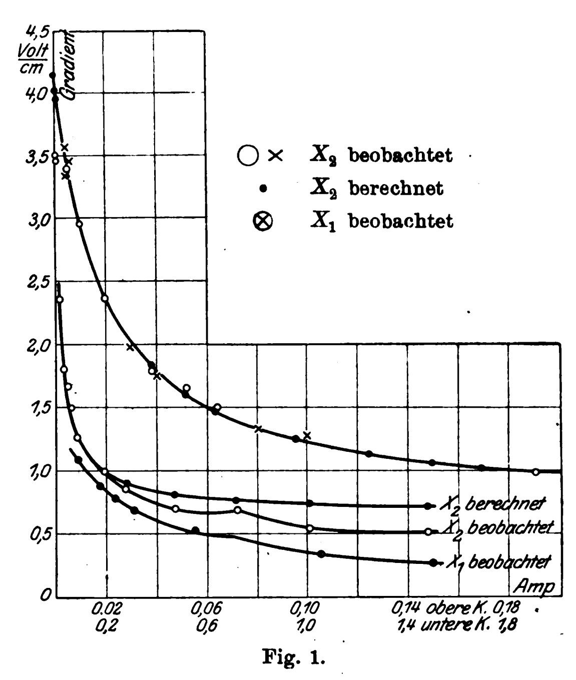


Fig. 1.

übereinstimmt, war sorgfältig entgast, der Stickstoff wurde infolgedessen während des Versuchs nicht aufgezehrt. Die Anodensonde war 3 mm von der Anode entfernt, die weiteren Sonden folgten im Abstande 5,15 und 4,9 cm. In folgender Tabelle 9 ist i die Stromstärke, A der Anodenfall, A_0 der auf den Sondenabstand Null mit Hilfe des Gradienten reduzierte Anodenfall, X_1 und X_2 die Gradienten zwischen Sonde 1 und 2 bzw. 2 und 3. Unter X_1 berechnet sind die nach folgender Formel:

$$X_1 = 4{,}58 + \frac{0{,}284}{0{,}019\,65 + i}$$

berechneten Werte des Gradienten X_1 aufgeführt.

Tabelle 9. Argon-Stickstoffgemisch, Platinanode. $p = 1{,}57$ mm.

i	A	A_0	X_1 beob.	X_1 ber.	X_2
0,0013	25,0	19,6	18,0	18,1	—
0,0051	22,9	18,1	15,7	16,1	—
0,014	22,8	19,2	12,1	13,0	—
0,042	22,0	19,2	9,32	9,20	—
0,060	20,9	18,5	8,13	8,16	—
0,118	21,4	19,3	6,90	6,82	7,16
0,290	20,2	18,8	5,34	5,42	5,60
0,410	19,2	17,6	5,07	5,26	5,40
0,540	17,8	16,3	5,03	5,11	5,25
0,620	17,3	15,8	4,95	5,05	—
0,695	16,9	15,4	4,97	4,98	—

Der Mittelwert des Anodenfalles A_0, berechnet aus den Werten für die Ströme von 0,0013 bis 0,290 Amp., beträgt 19,0 Volt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Skinnerschen Wert (l. c.) des Anodenfalles an Platin in Stickstoff (18,5 bis 18,8 Volt bei $p = 1{,}38$ mm). Der Wert von 19,0 Volt ist um 2,0 Volt höher als die Ionisierungsspannung des Stickstoffs, die nach Brandt[1]) 17,05 Volt (korr. n. Franck, l. c.) beträgt. Bei höheren Stromstärken sinkt der Anodenfall bis auf 15,4 Volt ab. Vielleicht ist die Korrektion auf den Sondenabstand Null hier nicht zulässig, da infolge der hohen Anodentemperatur die Dichte des Gases vor der Anode geringer ist als in der positiven Säule, möglicherweise spielt auch die Argonbeimengung eine Rolle.

Der Gradient längs der positiven Säule ist bei dieser Messung, zum Unterschied gegen die Messung in reinem Argon, praktisch konstant, wie man aus dem Vergleich zwischen X_1 und X_2 sieht. Berechnet man aus der für die Stromstärke von 1,2 mA aus den Herzschen Messungen gefundenen Formel[2])

$$X = \frac{54{,}2\,p}{\log(pd) + 1{,}465}$$

für die Röhrenweite $d = 2$ cm und den Stickstoffteildruck $p = 0{,}471$ den Gradienten X, so erhält man 19,1 Volt/cm, während sich hier für dieselbe Stromstärke 18,2 Volt/cm ergibt.

Die Argonbeimengung verändert also den Gradienten nur wenig.

[1]) ZS. f. Phys. 8, 32, 1921.
[2]) Partzsch, ZS. f. Phys. 14, 191, 1923.

§ 3. **Die Abhängigkeit der Gradienten von der Stromstärke.** Zur Darstellung der Abhängigkeit des Gradienten X von der Stromstärke i in Amp. habe ich oben folgende Formel

$$X = a + \frac{b}{c+i} \tag{1}$$

verwendet. Formeln von der Form:

$$X^n = a_n + \frac{b_n}{c_n + i},$$

wobei $n = 2$, 3 oder $1/2$ gesetzt wurde, geben die Beobachtungen fast ebenso genau wieder. Reiger[1]) gibt für geringe Stromstärken folgende Formel:

$$X^{1/2} = a + \frac{b}{1+i},$$

wobei aber i in $m - A$ einzusetzen ist.

Wir wollen obige Formel (1) unseren weiteren Betrachtungen zugrunde legen. Für Werte i, die klein gegen c sind, geht die Formel (1) in folgende über:

$$X = a + \frac{b}{c} - \frac{b}{c^2}\, i = X_0 - \frac{b}{c^2}\, i, \tag{2}$$

wobei

$$X_0 = a + \frac{b}{c} \tag{3}$$

der Gradient bei dem Strom $i = 0$ bedeutet. Die Beziehung (2) hat Herz[2]) aus seinen Beobachtungen hergeleitet. Für $i = \infty$ wird $X_\infty = a$, was schon lange bekannt ist.

Nach Multiplikation mit i können wir Gleichung (1) schreiben:

$$X i = a i + b - \frac{c}{c+i} \cdot b. \tag{4}$$

Diese Beziehung besagt: Der Energieumsatz Xi in einem Zentimeter der positiven Säule ist gleich einem Energiebetrag, der proportional der Stromstärke anwächst, vermehrt um einen Energiebetrag b, der für alle Stromstärken unveränderlich ist, vermindert um einen Bruchteil dieses Energiebetrages b. Dieser Bruchteil hat die Form $\frac{c}{c+i}$, wird also für $i = 0$ gleich 1 und für $i = \infty$ gleich Null.

Nach meinen bisherigen Beobachtungen, die ich später erweitern will, fand ich bei einer Röhrenweite von 2 cm in Argon bei $p = 1{,}393$ $c = 0{,}019\,25$, bei $p = 0{,}686$ $c = 0{,}0266$, im Argon-Stickstoffgemisch

1) Erl. Ber. **37**, 97, 1906.

2) Wied. Ann. **54**, 244, 1895.

(Teildruck des Stickstoffs $p = 0{,}471$) $c = 0{,}0197$, so daß vielleicht c unabhängig vom Druck und Gas sein dürfte.

Um obige Gleichung (4) zu deuten, könnte man annehmen, daß der Energieverlust ai herrührt von den Vorgängen, die sich beim Entstehen neuer Ionen durch Ionenstoß und dem Verschwinden dieser Ionen durch Wiedervereinigung abspielen, d. h. also Strahlung bei der Stoßionisation bzw. Wiedervereinigung und Wärmeentwicklung durch nicht ionisierende Stöße der Elektronen. Dann könnte man den zweiten Energiebetrag b als den Verlust durch Diffusion von Elektronen und Ionen nach den Wänden der Röhre auffassen, und dieser Verlust würde nach Gleichung (4) konstant sein. Daß die fallende Charakteristik der positiven Säule durch Diffusion von Ionen nach den Wänden oder in weniger stromfördernde Gebiete der Röhre erklärt werden kann, darauf haben unter anderen J. Stark[1]), Schwienhorst[2]), Reiger[3]), und besonders Holm[4]) hingewiesen. Von dem durch Diffusion hervorgerufenen Energieverlust b wird fast der volle Betrag bei geringen Stromstärken wiedergewonnen, während bei $i = \infty$ der Rückgewinn gleich Null wird. Dividiert man obige Gleichung wieder durch i, so ergibt sich:

$$X = a + \frac{b}{i} - \frac{c}{c+i} \cdot \frac{b}{i}. \tag{5}$$

Der Gradient X setzt sich nach (5) aus drei Gradienten zusammen:

1. Aus einem konstanten Gradienten a, der unabhängig von der Stromstärke ist,

2. aus einem Gradienten $\frac{b}{i}$, der zusätzlich für die Verluste durch Diffusion aufgebracht werden muß, und der umgekehrt proportional der Stromstärke ist,

3. aus dem abzuziehenden Gradienten $\frac{c}{c+i} \cdot \frac{b}{i}$, der den Rückgewinn aus den zusätzlichen Gradienten $\frac{b}{i}$ darstellt.

Ich hoffe, später Bestimmungen der Konstanten a, b und c ausführen zu können und werde bei dieser Gelegenheit auf die Deutung obiger Formel (5) zurückkommen.

---

[1]) Die Elektrizität in Gasen, S. 165, 375. Leipzig 1902.
[2]) Diss. Göttingen 1903.
[3]) l. c., S. 105, 106.
[4]) Phys. ZS. **15**, 782, 1914; **19**, 548, 1918.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Druckabhängigkeit des Anodenfalls im Quecksilberdampf und Wasserstoff untersucht. Der Anodenfall steigt von etwa 0,4 mm Hg in beiden Gasen stetig an.

2. Im Quecksilberdampf nähert sich der Anodenfall bei wachsendem Druck und Stromstärke einem Grenzwerte 3,72 Volt, der in Übereinstimmung mit einer Arbeit des Herrn Schüler als Differenz der Ionisierungsspannung 10,39 und der Anregungsspannung 6,67 Volt gedeutet wird. Ferner ergeben sich bei geringer Stromstärke Anodenfälle, die in der Nähe von 10,39 und 5,74 bzw. 5,52 Volt liegen. Nach den in der Literatur mitgeteilten Beobachtungen liegt ein weiterer Grenzwert des Anodenfalles bei 2,7 Volt, der aber wohl nur möglich ist, wenn die Anode im Kathodenbüschel des Quecksilberlichtbogens liegt. Sämtliche Werte lassen sich als Differenzen zwischen der Ionisierungsspannung und den wichtigsten Anregungsspannungen deuten.

3. Der Anodenfall im Wasserstoff beträgt 17,6 Volt und ist um etwa 1,2 Volt größer als die Ionisierungsspannung. In Stickstoff ergibt sich ein Wert von 19 Volt, der um 2 Volt größer als die Ionisierungsspannung ist.

4. Der Anodenfall in Argon und Neon nähert sich mit wachsender Stromstärke der niedrigsten Anregungsspannung, während bei geringer Stromstärke der Anodenfall gleich der Ionisierungsspannung dieser Gase ist. In Argon kann der Anodenfall die niedrigste Anregungsspannung wesentlich unterschreiten. Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden.

5. Die Stromabhängigkeit des Gradienten wird durch die Formel

$$X = a + \frac{b}{c + i}$$

befriedigend dargestellt. Die Konstante c scheint nach den bisherigen Versuchen von Gas und Druck ziemlich unabhängig zu sein.

Berlin-Karlshorst, den 29. März 1923.

Berichtigung

zu der Arbeit von F. Weigert: Zur Begründung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes usw. in dieser Zeitschrift **14**, Heft 6:

Auf S. 394, Z. 15 von unten sind hinter dem Worte „Vorgang" die beiden Worte „bei dem" einzuschalten.



Die chemische Konstante des Wasserstoffs.

Von **Franz Simon** in Berlin.

(Eingegangen am 12. April 1923.)

Die chemische Konstante des Wasserstoffs ist im Jahre 1914 von v. Kohner und Winternitz[1]) aus dem Gleichgewicht $Hg + H_2O = HgO + H_2$ zu $C = -1{,}23 \pm 0{,}15$ berechnet worden. Der Umweg über dieses Gleichgewicht mußte damals genommen werden, da die thermischen Daten des festen Wasserstoffs noch nicht bekannt waren. Nachdem diese durch provisorische Messungen von Keesom und Kam. Onnes[2]) bestimmt worden waren, hat van de Sande Bakhuyzen[3]) aus dem Verdampfungsgleichgewicht des flüssigen Wasserstoffs am Siedepunkt die chemische Konstante berechnet und findet für sie $C = -1{,}11$, also sehr nahe dem theoretischem Wert $-1{,}13$. Diese Übereinstimmung ist aber nur zufällig, da Bakhuyzens Rechnung durch viele Rechenfehler entstellt ist. Der wesentlichste ist, daß der von Keesom angegebene $\beta\nu$-Wert 111 sich auf die Atomwärme des festen Wasserstoffs bezieht, während er in obiger Rechnung auf die Molwärme angewandt wird. Ferner rechnet Bakhuyzen mit der idealen Gasgleichung, der gesättigte Dampf weicht aber am Siedepunkt schon um etwa 10 Proz. von den idealen Gasgesetzen ab. Berechnet man z. B. die Verdampfungswärme am Tripelpunkt aus der am Siedepunkt gemessenen mit Hilfe der spezifischen Wärmen unter Annahme der Gültigkeit der idealen Gasgesetze, so erhält man einen um 9 cal = 4 Proz. kleineren Wert, als die Messung ergibt.

Verfasser hat nun vor kurzem gemeinsam mit F. Lange[4]) die thermischen Daten des kondensierten Wasserstoffs neu gemessen. Wir erhielten für die molare Verdampfungswärme des flüssigen Wasserstoffs am Tripelpunkt $\lambda = 217{,}8 \pm 1{,}1$ cal, für die molare Schmelzwärme $\varrho = 28{,}0 \pm 0{,}2$ cal. Die Molwärmen des festen Wasserstoffs werden durch

$$MW = 1 \text{ Debye-Funktion} \left(\frac{91{,}0}{T}\right) + 1 \text{ Einstein-Funktion} \left(\frac{a}{T}\right)$$

---

[1]) Phys. ZS. **15**, 393 u. 645, 1914. Siehe auch Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes 1918, S. 150.

[2]) Comm. Leiden Nr. 153a.

[3]) Het Warmtetheorema van Nernst, Frankfurt a. M. 1921.

[4]) ZS. f. Phys. **15**, 312—321, 1923.

sehr gut dargestellt, wobei a so groß ist, daß der Beitrag der letzten Funktion verschwindet. Diese Werte sind etwa 25 Proz. kleiner, als die von Keesom gefundenen. Den Tripelpunktsdruck stellen wir übereinstimmend mit Kam. Onnes und Braak[1]) zu 5,38 cm fest, als Tripelpunktstemperatur wurde nach den gleichen Autoren $T = 13{,}94$ angenommen.

Mit Hilfe dieser neuen Daten soll jetzt die chemische Konstante folgendermaßen berechnet werden: Aus der Verdampfungswärme des festen Wasserstoffs am Tripelpunkt und den spezifischen Wärmen des Gases und des Kondensats wird $d \ln p / d T$ berechnet; der bekannte Tripelpunktsdruck ergibt dann die chemische Konstante. Da bei 14° die Abweichung des gesättigten Dampfes vom idealen Gasgesetz kleiner als 2 Proz. ist, so wird die dadurch entstehende Korrektion bedeutend kleiner als bei Bakhuyzen. Sie ist aber immerhin noch so groß, daß sie berücksichtigt werden soll.

Um eine Zustandsgleichung zu gewinnen, soll an die Messungen von Kam. Onnes und de Haas[2]) angeschlossen werden. Diese finden für den zweiten Virialkoeffizienten B die in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle angegebenen Werte:

T	$-B \cdot 10^5$ exp.	$-B \cdot 10^5$ (Gl. 1)	$-B \cdot 10^5$ (Gl. 2)
15,99	55	92	55,4
17,77	49	80	48,5
20,62	47	63	39,7

In der dritten Spalte sind die aus der Berthelotschen Zustandsgleichung berechneten Werte aufgezeichnet, die unter Berücksichtigung der von Kam. Onnes, Crommelin und Cath[3]) bestimmten kritischen Daten folgendermaßen lautet:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + 0{,}182 \frac{p}{T}\left(1 - \frac{6600}{T^2}\right) \tag{1}$$

(p, wenn nicht anders bemerkt, immer in Atmosphären). Diese Werte sind bedeutend zu groß. Gleichung (2), die durch Veränderung des sowieso nur empirischen Faktors 0,182 gewonnen wurde, zeigt viel bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

$$\frac{pV}{RT} = 1 + 0{,}107 \frac{p}{T}\left(1 - \frac{6600}{T^2}\right). \tag{2}$$

1) Comm. Leiden Nr. 95e.
2) Comm. Leiden Nr. 127c.
3) Comm. Leiden Nr. 151c.

Bei Temperaturen unterhalb des Tripelpunktes ist 1 klein gegen $\frac{6600}{T^2}$ und soll daher vernachlässigt werden. Durch Zusammenfassung entsteht also folgende behelfsmäßige Zustandsgleichung, die natürlich nur für derartige Korrektionsrechnungen Anwendung finden darf:

$$\frac{pV}{RT} = 1 - 688\,\frac{p}{T^3}. \tag{3}$$

Da in den jetzt folgenden Korrektionsrechnungen die Kenntnis von p schon vorausgesetzt wird, so ist es vorteilhaft, dafür eine vereinfachte Dampfdruckgleichung zu besitzen. Als solche wurde nach vorläufigen Berechnungen gefunden:

$$p = 2{,}63\,.\,10^{-13}\,T^{10}. \tag{4}$$

Diese Werte weichen bis zu $p = 0{,}5$ cm (bei noch kleineren Drucken gilt das ideale Gasgesetz schon sehr genau) um höchstens 3 Proz. von den endgültig gefundenen ab.

Die thermodynamische Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von λ lautet:

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - c_p + \lambda\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{V - v_{\text{fest}}}\left(\frac{\partial(V - v_{\text{fest}})}{\partial T}\right)_p\right]. \tag{5}$$

Das letzte Glied ergibt sich unter Vernachlässigung von v_{fest} und unter Benutzung von (3) und (4) zu $-1{,}31\,.\,10^{-7}\,T^6$. Wasserstoff ist nach Euckens[1]) Messungen in diesem Temperaturgebiet thermisch wie ein einatomiges Gas zu behandeln, C_{p_0} ist also gleich $\frac{5}{2}R$ (der Index 0 bezieht sich auf den Druck 0). Zur Berechnung von C_p dient die Gleichung:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p.$$

Mit Benutzung von (3) und (4) folgt daraus

$$C_p - C_{p_0} = 1{,}09\,.\,10^{-9}\,R\,T^7$$

und schließlich:

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{5}{2}R - c_p\,(\text{Debye }91) - 1{,}31\,.\,10^{-7}\,T^6 + 1{,}09\,.\,10^{-9}\,P\,T^7.$$

Daraus durch Integration:

$$\lambda_T = \lambda_0 + \tfrac{5}{2}RT - E(\text{Debye }91) - 1{,}87\,.\,10^{-8}\,T^7 + 1{,}36\,.\,10^{-10}\,R\,T^8. \tag{6}$$

Durch Einsetzen von $\lambda_{13,94} = 217{,}8 + 28{,}0 = 245{,}8$ cal erhält man aus dieser Gleichung $\lambda_0 = 183{,}4$ cal.

---

[1]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1912, S. 141.

Wir schreiben die Clausius-Clapeyronsche Gleichung unter Vernachlässigung von v_{fest} in der Form:

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{\lambda}{R T^2} \frac{R T}{p V}.$$

Unter Benutzung von (3), (4) und (6) und unter Vernachlässigung von Gliedern, die weniger als 0,05 Proz. des Gesamtwertes ausmachen, folgt:

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{\lambda_0}{R T^2} + \frac{5}{2} \cdot \frac{1}{T} - \frac{E(\beta \nu = 91)}{R T^2} + \frac{1{,}45 \,.\, 10^{-8}}{R} T^5 + 5{,}89 \,.\, 10^{-10} \,.\, T^6.$$

Durch Integration und Einführung der Briggschen Logarithmen:

$$\left.\begin{aligned} \log p = & -\frac{183{,}4}{4{,}571\, T} + \frac{5}{2} \log T - \frac{1}{4{,}571} \int_0^T \frac{E(91)}{T^2} d T \\ & + 5{,}30 \,.\, 10^{-10} T^6 + 3{,}67 \,.\, 10^{-11} T^7 + C. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Setzen wir in diese Gleichung die numerischen Werte für den Tripelpunkt ein, so folgt:

$$0{,}8503 - 2 = -2{,}8783 + 2{,}8607 + 0{,}0039 + 0{,}0038 + C,$$

$$C = -1{,}11_1,$$

und aus

$$C_0 = C - 1{,}5 \log M$$

$$C_0 = -1{,}56_7$$

gegenüber dem theoretischen Wert $C_0 = -1{,}588$ [1]).

Würde man mit der idealen Gasgleichung rechnen, so würde man erhalten:

$$\lambda_0 = 181{,}9 \text{ cal}, \quad C = -1{,}12_7, \quad C_0 = -1{,}58_3.$$

Bei der Festsetzung der Fehlergrenzen macht die Unsicherheit von λ_0 am meisten aus, nach den oben gegebenen Daten $\pm 0{,}020$. Setzen wir noch ein Drittel der durch die Zustandsgleichung bedingten Änderung als möglichen Fehler, so wird dieser im ganzen $\pm 0{,}030$. Der theoretische Wert von C_0 liegt also innerhalb der Fehlergrenzen des gefundenen.

Die bisher am besten sichergestellten Werte von C_0 sind nunmehr die aus der Verdampfung von

Hg zu $-1{,}62 \pm 0{,}03$ [2])
A „ $-1{,}61 \pm 0{,}04$ [3])
H_2 „ $-1{,}57 \pm 0{,}03$

---

[1]) Nernst, Theor. Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 807.
[2]) Nernst, Wärmesatz, S. 151.
[3]) F. Born, Ann. d. Phys. **69**, 473, 1922.

berechneten. Nach diesen Fehlergrenzen könnte C_0 also nur zwischen — 1,59 und — 1,60 liegen.

Die Dampfdruckgleichung des festen Wasserstoffs lautet nach Einsetzen von C und Umrechnung von p in cm Hg:

$$\left.\begin{aligned}\log p_{cm} = -\frac{40{,}123}{T} + 2{,}5\log T - \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{E(91)}{T^2}\,dT \\ + 5{,}30\,.\,10^{-10}\,T^6 + 3{,}67\,.\,10^{-11}\,T^7 + 0{,}7700.\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Danach ist folgende Tabelle berechnet:

T	$\log p_{cm}$	p_{cm}
7,0	0,1471 — 3	0,001 40
7,5	0,6029 — 3	0,004 01
8,0	0,0067 — 2	0,010 2
8,5	0,3665 — 2	0,023 3
9,0	0,6897 — 2	0,049 0
9,5	0,9817 — 2	0,095 9
10,0	0,2472 — 1	0,177
10,5	0,4901 — 1	0,309
11,0	0,7128 — 1	0,516
11,5	0,9181 — 1	0,828
12,0	0,1082	1,283
12,5	0,2848	1,927
13,0	0,4494	2,815
13,5	0,6032	4,01
13,94	0,7308	5,38

Am Siedepunkt des flüssigen Heliums ($T = 4{,}29^0$) ergibt sich $p = 1{,}0\,.\,10^{-7}$ cm.

Zusammenfassung. Nach neuen Messungen der thermischen Daten des festen Wasserstoffs wird aus dem Sublimationsgleichgewicht die chemische Konstante zu $C = -1{,}11_1 \pm 0{,}030$ berechnet. Daraus folgt $C_0 = -1{,}56_7 \pm 0{,}030$ in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert.

Die Dampfdruckgleichung des festen Wasserstoffs wird aufgestellt und zwischen 7^0 und $13{,}94^0$ tabelliert.

Berlin, Phys.-Chem. Institut d. Universität, 4. April 1923.

Die thermischen Daten des kondensierten Wasserstoffs.

Von **Franz Simon** und **Fritz Lange** in Berlin.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1923.)

Die Tatsache, daß alle physikalischen Eigenschaften ihre Kompliziertheit bei sehr tiefen Temperaturen verlieren, ist Veranlassung für die vielen Versuche gewesen, das Gebiet der experimentell zu erreichenden Temperaturen nach unten hin möglichst zu erweitern. Im besonderen braucht die physikalische Chemie, die bei der Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems die Kenntnis der Energieverhältnisse bis zum absoluten Nullpunkt benötigt, Temperaturen, bei denen das Debyesche T^3-Gesetz gilt; denn dieses allein verbürgt eine sichere Extrapolation der spezifischen Wärmen bis zum absoluten Nullpunkt. Bei Temperaturen, die mit flüssigem Wasserstoff erzeugt werden können (etwa 14° abs.), ist nun, besonders bei komplizierter gebauten Substanzen [1]), das Gebiet dieses Gesetzes meist noch nicht erreicht. Da flüssiges Helium vorläufig nur in Leiden zur Verfügung steht und wegen des außerordentlichen dazu gehörigen Apparates in absehbarer Zeit für die Allgemeinheit nicht in Frage kommt, haben wir versucht, das mit Wasserstoff erreichbare Temperaturgebiet zu erweitern, und es ist uns gelungen, mit einer verhältnismäßig geringe Mittel erfordernden Apparatur bis zu etwa 9° abs. zu gelangen. Diese soll, da flüssiger Wasserstoff — besonders seit Einführung des kleinen Verflüssigers von Nernst [2]) — ohne große Schwierigkeiten zu beschaffen ist und dieses Temperaturgebiet daher für viele Laboratorien erreichbar wird, hier etwas eingehender beschrieben werden.

Beschreibung des Apparates. Der Apparat ist, anschließend an die früher gemachten Erfahrungen [1]), ganz aus Metall gebaut (Fig. 1). Das etwa 60 ccm fassende Gefäß K (im folgenden mit Kalorimeter bezeichnet) besteht aus 0,1 mm starkem Kupferblech (Gewicht etwa 8 g) und steht durch die Neusilberröhren N (Durchmesser 1,5 mm, Wandstärke 0,06 mm) und R (Durchmesser 3,0 mm, Wandstärke 0,2 mm) mit den Außenteilen in Verbindung. Es ist in etwa 1 cm Abstand von dem Kupfergefäß G umgeben, das durch eine 1 cm weite Röhre, die bis zum Knie aus Kupfer, von dort aus Neusilber besteht, mit einem Quecksilberpumpenaggregat in Verbindung ist. Sollen nun spezifische Wärmen gemessen werden, so wird die betreffende Substanz in K eingefüllt.

[1]) F. Simon, Ann. d. Phys. **68**, 241, 1922.
[2]) W. Nernst, ZS. f. Elektroch. **17**, 735, 1911.



Dies geschieht durch Auf- und Zulöten an den bezeichneten (×) Stellen. Dann wird G leergepumpt und nach Vorkühlung mit flüssiger Luft das mit flüssigem Wasserstoff gefüllte Dewargefäß D übergeschoben. Nun wird K mit den mit Wasserstoff gefüllten Ballons B verbunden. Wenn der Druck im Dewargefäß jetzt erniedrigt wird — wir pumpten meist bis zum Tripelpunkt ab —, so kondensiert sich der Wasserstoff in R und tropft in das Kalorimeter. Ist eine genügende Menge darin, so wird durch R abgepumpt, zuerst durch Quecksilberpumpen, dann durch das mit flüssiger Luft gekühlte Kohlerohr C.

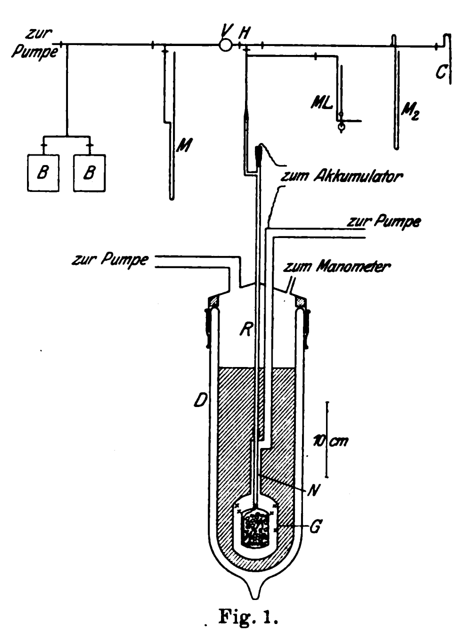


Fig. 1.
(Der obere Teil der Zeichnung ist schematisch.)

Bei den früher für denselben Zweck verwandten Apparaten war die tiefste erreichbare Temperatur durch die des Außenbades gegeben, die sich durch einen mit Gas gefüllten Raum dem Kalorimeter übertragen mußte, was bei den untersten Temperaturen sehr lange dauerte. Hier wird lediglich die Substanz, auf die es ankommt (das leichte Kalorimeter spielt keine Rolle), abgekühlt. Die von außen zufließende Wärme ist bei dieser Anordnung sehr klein [1]). Die ganze Umgebung befindet sich auf einer nur wenige Grade höheren Temperatur, die Isolierung durch das Vakuum ist vorzüglich und die dünne Neusilberkapillare leitet sehr wenig Wärme. Wir konnten daher den Wasserstoff, der dann natürlich längst fest ist, bis auf 0,4 mm abpumpen, was einer Temperatur von etwa 9° abs. entspricht.

In K ist ein Konstantanwiderstand (W) von etwa 3300 Ohm angebracht, dem durch einen Konstantandraht elektrische Energie zugeführt werden kann (als Rückleitung dient das Metallgehäuse).

---

[1]) Bei Vorversuchen, die gemeinsam mit Herrn Chr. Schreuder, Christiania, zur Bestimmung der Schmelzwärme des Wasserstoffs vorgenommen wurden, lag das Knie nicht innerhalb des Dewargefäßes, sondern unmittelbar über seinem Deckel, der zur Verkleinerung der Gänge mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wurde. Doch waren die Gänge erheblich größer als bei obiger Anordnung.

Die Temperatur wird durch den Dampfdruck des in *K* befindlichen Wasserstoffs bestimmt. Dieser wird bei kleinen Drucken durch das Mac Leod (*ML*), oberhalb 6 cm durch das Quecksilbermanometer (*M*) gemessen. Um festzustellen, ob der Knudseneffekt die Druckmessungen stört, wurde bei einem Vorversuch parallel zur Röhre *R*, in der der Temperatursprung liegt, eine zweite von 15 mm Durchmesser angeordnet. Bei abwechselnden Druckmessungen an beiden Röhren war bei den hier vorkommenden Drucken kein in Betracht kommender Unterschied zu merken.

Der Gang der Versuche ist der gewöhnliche: Erst werden die Temperaturgänge beobachtet, dann eine bestimmte Energiemenge zugeführt, dann wieder Gänge beobachtet usw. Nach Beendigung des Versuches wird der Wasserstoff aus *K* in die Ballons verdampft und dadurch seine Menge bestimmt, um bei der Berechnung den auf die spezifische Wärme des Wasserstoffs fallenden Anteil berücksichtigen zu können.

Da hierzu die spezifischen Wärmen des festen und flüssigen Wasserstoffs bekannt sein müssen und außerdem die Kenntnis der bisher noch nicht gemessenen Dampfdrucke des festen Wasserstoffs vorausgesetzt wird, mußten zuerst die thermischen Daten des kondensierten Wasserstoffs bestimmt werden. Aus diesen wurden dann die Dampfdrucke über dem festen Kondensat berechnet [1]). Dazu wurde zuerst mit vorläufigen Resultaten von Keesom und Kam. Onnes [2]) gearbeitet und dann durch zweimaliges Hin- und Herrechnen die endgültigen Werte erhalten.

Die thermischen Daten des kondensierten Wasserstoffs. Der zur Füllung von *K* dienende Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen, seine Verunreinigungen wurden durch flüssige Luft und flüssigen Wasserstoff ausgefroren. Zur ungefähren Mengenbestimmung diente ein Strömungsmesser. Da bei der hier verwendeten großen Menge das Kondensieren an der Kapillare *R* zu lange dauerte, wurde zur Beschleunigung *G* mit Wasserstoffgas gefüllt. Dies hat den Nachteil, daß nachher beim Auspumpen von *G* ein kleiner adhärierender Rest sich nicht entfernen läßt [3]) und daher das Vakuum verschlechtert. Die Gänge waren bei dieser Messung viel größer als sonst und wir kamen aus diesem Grunde nur bis 10,6° [4]).

[1]) F. Simon, ZS. f. Phys. **15**, 307, 1923.

[2]) Comm. Leiden Nr. 153a.

[3]) Siehe auch A. Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916.

[4]) Bei einer kürzlich gemachten Bestimmung der spez. Wärmen von Eis liegt der unterste Punkt zwischen 9,2 und 9,8°. Es wurde hierbei die Gültigkeit des T^3-Gesetzes zwischen 9,2 und 13,1° bestätigt, was umgekehrt wieder die Exaktheit der Temperaturmessung beweist.



a) Die spezifischen Wärmen. Bei der Bestimmung der spezifischen Wärmen des festen Wasserstoffs wurde das Außenbad auf Tripelpunktstemperatur gehalten, bei den des flüssigen auf Siedetemperatur. Die Ballons waren natürlich abgeschaltet[1]).

Zur Berechnung werden die sehr regelmäßigen Gänge — der Temperaturausgleich ist eine Minute nach der Heizung meistens beendet — auf den Zeitpunkt der Mitte der Heizung extrapoliert. Aus diesen Drucken werden dann die dazugehörigen Temperaturen nach folgenden Formeln ermittelt (p in cm Hg):

$$\log p_{\text{flüssig}} = -\frac{44{,}368}{T} + 3{,}5328 + 0{,}03240\,T - 0{,}0004189\,T^2 + 0{,}00000484\,T^3 \quad {}^{2)},$$

$$\log p_{\text{fest}} = -\frac{40{,}123}{T} + 2{,}5 \log T - \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{E\,(\text{Debye } 91)}{T^2}\,dT + 5{,}30 \cdot 10^{-10}\,T^6 + 3{,}67 \cdot 10^{-11}\,T^7 + 0{,}7700 \quad {}^{3)},$$

die zu diesem Zwecke auf ein sehr weitmaschiges Logarithmenpapier aufgetragen wurden. Bei kleinen Temperaturdifferenzen ist diese Methode zu ungenau. Für diesen Fall wurde aus den obigen Formeln $\frac{d \log p}{d T}$ berechnet und als Funktion von T auf Koordinatenpapier abgetragen. Aus diesem mit der mittleren Temperatur gewonnenen Wert und der Differenz der Logarithmen der Drucke wurde ΔT erhalten.

Bei der weiteren Berechnung sind verschiedene Korrektionen zu berücksichtigen, die wesentlichste ist die für die Verdampfungswärme. Nach der Heizung befindet sich nämlich in den toten Räumen der Apparatur wegen des steigenden Dampfdruckes eine größere Menge Wasserstoffgas als vorher. Den größten Anteil liefert dazu wegen seiner tiefen Temperatur der Teil des Kalorimeters, der nicht mit Kondensat gefüllt ist. Das Kalorimeter war, da es für andere Zwecke ziemlich groß gehalten war, nur ungefähr zur Hälfte voll. Die verdampfte Menge kann aus der Dichte des Kondensats[4]) und aus der Zustandsgleichung des Gases[3]) recht genau berechnet werden. Die zweite Korrektion betrifft die Wärmekapazität des Kalorimeters. Sie ist sehr klein und wurde aus den bekannten spezifischen Wärmen von Kupfer und Blei errechnet. Die dritte ebenfalls sehr kleine Korrektion

---

[1]) Im folgenden wird die Betätigung der einzelnen Hähne nicht mehr erwähnt, da sie sich aus dem Gang der Messung ohne weiteres ergibt.

[2]) Palacios Martinez u. Kam. Onnes, Comm. Leiden Nr. 156b.

[3]) F. Simon, ZS. f. Phys. **15**, 307, 1923.

[4]) H. Kam. Onnes u. C. A. Crommelin, Comm. Leiden Nr. 137a.

ist durch die Wärmekapazität des im Kalorimeter befindlichen Gases bedingt, die zum Teil in Rechnung zu stellen ist.

Die Energiemessung [1]) ist auf 0,2 bis 0,3 Proz. sicher, die Korrektionen auf etwa 2 Proz., $\frac{d \log p}{d T}$ auf 1 Proz., so daß eine Fehlergrenze von $\pm$ 1,5 Proz. resultiert.

In den folgenden Tabellen bedeutet M die im Kalorimeter befindliche Molzahl, KE die Summe sämtlicher Korrektionen (in Prozenten der zugeführten Energie ausgedrückt), T_m die mittlere absolute Temperatur und MW die Molwärme.

Molwärme des festen Wasserstoffs.

Datum	M	KE Proz.	T_m	MW
20. März 1923	1,002	10,4	10,96	0,752
	1,000	18,0	13,35	1,270
	0,989	16,2	12,70	1,080
	0,988	19,8	13,50	1,270
13. März 1923	1,597	7,0	11,71	0,888

Molwärme des flüssigen Wasserstoffs.

Datum	M	KE Proz.	T_m	MW
20. März 1923	0,985	12,8	15,40	3,52
	0,982	16,0	16,45	3,71
	0,976	20,7	17,95	3,97
13. März 1923	1,545	8,1	16,36	3,71
	1,540	10,7	17,99	4,05
	1,449	8,5	15,96	3,62
	1,285	12,7	16,80	3,79
	1,115	21,6	18,61	4,18

b) Die Schmelzwärme. Den Tripelpunktsdruck stellten wir in Übereinstimmung mit Kam. Onnes und Braak [2]) zu 5,38 cm fest. Dem würde in der Dampfdruckkurve $T = 13{,}93^0$ entsprechen, während obige Autoren gasthermometrisch $13{,}94^0$ feststellen.

Die Schmelzwärme wurde dadurch bestimmt, daß von kurz unterhalb bis kurz oberhalb des Tripelpunktes geheizt wurde. Bei der Berechnung wurden die spezifischen Wärmen des festen und flüssigen Wasserstoffs linear aus den obigen Werten extrapoliert. KE bedeutet die von den spezifischen Wärmen herrührende Korrektion, ϱ die molekulare Schmelzwärme.

[1]) Siehe dazu F. Simon, Ann. d. Phys. 68, 241, 1922.

[2]) Comm. Leiden Nr. 95e.

Datum	M	KE Proz.	ϱ
20. März 1923	0,987	10,8	27,93
13. März 1923	1,549	18,3	28,03

Setzen wir die Korrektion zu 1,5 Proz., die Energiemessung zu 0,3 Proz. unsicher, so erhalten wir für die molare Schmelzwärme

$$\varrho = 28{,}0 \pm 0{,}15 \text{ cal.}$$

c) Die Verdampfungswärmen. Um die Verdampfungswärmen auch bei tieferer als Siedepunktstemperatur (20,35°) bei konstantem Druck messen zu können, wurde zwischen Ballons und Kalorimeter das Ventil V eingeschaltet. Der Konus dieses ganz aus Metall gebauten Ventils ist in eine federnde Membran eingelötet, wodurch absolutes Dichthalten verbürgt wird. Zur Messung wurde nach Schließen des Heizstromes V dauernd so reguliert, daß im Kalorimeter immer der gleiche in M 2 ablesbare Druck herrschte. Nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes wurde M durch einen Hahn alle Minuten geschlossen und abgelesen. Die Kenntnis der Heizenergie, des Manometerganges und des Volumens von B erlauben dann die Berechnung der Verdampfungswärme. Es möge hier noch bemerkt werden, daß die Ballons B, die ungefähr je zehn Liter fassen, dauernd durch fließendes Wasser auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Bei der Gangkorrektion ist folgendes zu beachten: Die Gänge setzen sich aus der durch G gestrahlten und geleiteten und der durch die Kapillare geleiteten Wärmemenge zusammen. Bei der Heizung strömt nun eine große Menge kalten Gases durch die Kapillare und nimmt die letztere Wärmemenge vollkommen auf, was nicht der Fall ist, wenn man die Gänge durch Beobachtung des Manometers ohne Heizung bestimmt. Um zu ermitteln, wieviel diese Unsicherheit ausmachen kann, wurde bei der zweiten Messung der Druck über dem Außenbad auf nur wenige Zentimeter oberhalb des Verdampfungsdruckes einreguliert und außerdem beidemal mit verschiedenen Energien geheizt. Trotzdem infolgedessen die Gangkorrektion zwischen 0,2 und 2,5 Proz. schwankt, stimmen die korrigierten Werte hinreichend überein, woraus man schließen muß, daß in unserem Falle die durch die Kapillare zugeleitete Wärmemenge sehr klein ist. Eine zweite Korrektion ist noch dadurch bedingt, daß beim Verdampfen Kondensat verschwindet und der entsprechende Raum von Gas eingenommen wird. Sie läßt sich aus dem Dichteverhältnis von Gas und Kondensat leicht berechnen.



Beim Strömen durch die enge Kapillare tritt ein Druckgefälle auf. Um den im Kalorimeter während des Verdampfens wirklich herrschenden Druck zu bestimmen, wurde im Augenblick des Ausschaltens des Heizstromes der Hahn *H* geschlossen und der sich an *M* 2 einstellende Druck abgelesen. Er war nur wenige Millimeter höher als während der Messung.

Die Fehlergrenze wird ungefähr 0,5 Proz. betragen.

In der folgenden Tabelle bedeutet *E* die pro Minute zugeführte Energie und λ die molare Verdampfungswärme.

Datum	E	KE Proz.	T	λ
13. März 1923	2,360	2,5	16,30	220,0
	2,361	2,0	17,52	219,3
	2,362	1,5	19,90	216,4
	6,667	0,54	19,94	216,9
	6,656	0,34	18,93	218,0
20. März 1923	2,180	1,19	14,74	218,8
	3,118	0,85	14,78	219,0
	4,755	0,56	14,83	218,5
	4,755	0,31	16,59	219,6
	6,847	0,22	16,60	219,9

Kurze Diskussion der Resultate. Unsere Werte der Molwärmen des festen Wasserstoffs weichen von den von Keesom und Kam. Onnes[1]) gefundenen, die von den Autoren ja auch nur als vorläufig bezeichnet werden, um etwa 20 Proz. ab (siehe Fig. 2).

Bei dem Versuch, die gefundenen Werte durch eine theoretische Formel darzustellen, muß berücksichtigt werden, daß ein Wasserstoffatom an das mit ihm im Molekülverbande befindliche zweifellos fester gebunden ist, als an die übrigen, und daß daher eine Darstellung der Molwärmen durch eine Summe zweier identischer Debyefunktionen, wie es Keesom macht, sicherlich nicht statthaft ist. Wir wollen nach dem Vorgange von Nernst[2]) die Molwärme durch die Summe einer Debye- und einer Einsteinfunktion wiedergeben und wir finden die beste Übereinstimmung, wenn das $\beta\nu$ der zweiten Funktion so groß ist, daß sie im Existenzgebiet des festen Wasserstoffs keinen Beitrag liefert. Das heißt also, der Wasserstoff ist auch im festen Zustande thermisch einatomig.

$$M\,W = 1 \text{ Debyefunktion} \left(\frac{91{,}0}{T}\right). \tag{1}$$

1) Comm. Leiden Nr. 153a.

2) Göttinger Vorträge. Leipzig 1914.

Man bemerkt das stets beobachtete Ansteigen der spezifischen Wärmen kurz vor dem Schmelzpunkt.

T	MW exp.	MW (Formel 1)
10,96	0,752	0,749
11,71	0,888	0,890
12,70	1,080	1,081
13,35	1,270	1,21
13,50	1,270	1,24

In der Figur ist außerdem zum Vergleich die Formel

$$MW = 2 \text{ Debyefunktion} \left(\frac{119}{T}\right) \tag{2}$$

gezeichnet, die Abweichung liegt wohl außerhalb des Meßfehlers.

Kam. Onnes und Keesom finden für die Schmelzwärme in zwei Messungen 26,8 und 33,1 cal gegen unseren Wert $28{,}0 \pm 0{,}1_5$ cal.

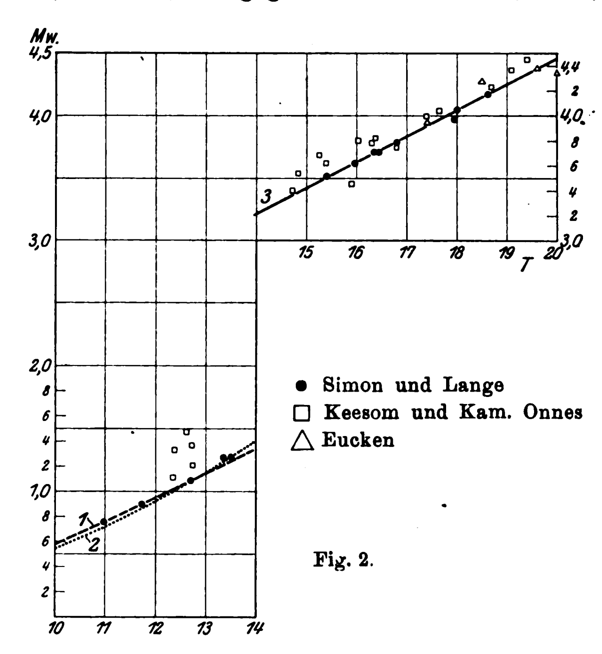


Fig. 2.

Die Molwärmen des flüssigen Wasserstoffs werden durch

$$MW = 0{,}33 + 0{,}206\, T \tag{3}$$

recht gut wiedergegeben (siehe Fig. 2). Keesoms Werte liegen durchschnittlich etwas höher, die von Eucken[1]) stimmen gut überein.

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 4, 1916.

Man sieht, daß die Streuung unserer Messungen um den Mittelwert ganz bedeutend kleiner ist, als bei den anderen Autoren.

In Fig. 3 sind neben unseren Resultaten die von Eucken und Keesom [1]) eingetragen. Kurve 1 ist aus der obenerwähnten Dampfdruckformel unter Annahme des idealen Gasgesetzes abgeleitet, Kurve 2 mit Berücksichtigung der Zustandsgleichung. Sie stimmt mit unseren Messungen innerhalb unserer Fehlergrenzen, wie auch der der Dampfdruckkurve überein. Unsere Werte werden am besten durch

$$\lambda_T = 219{,}7 - 0{,}27\,(T - 16{,}6)^2$$

(Kurve 3) dargestellt. Kurve 4 ist entstanden, indem $d\lambda/dT$ aus den spezifischen Wärmen mit Berücksichtigung der Zustandsgleichung —

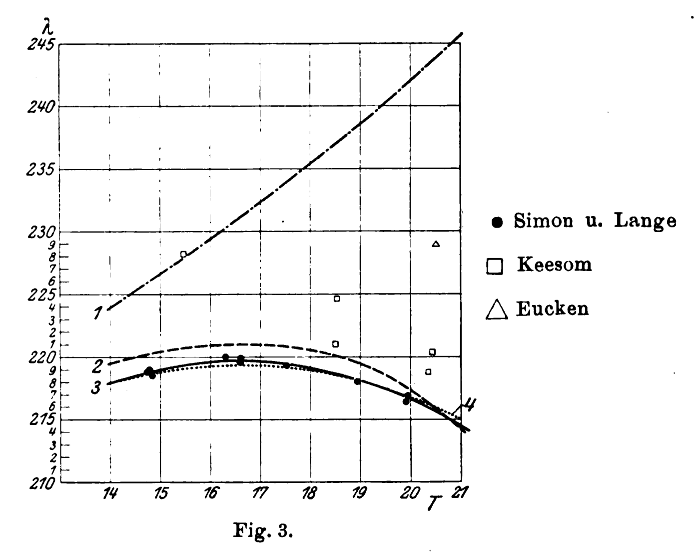


Fig. 3.

dies macht außerordentlich viel aus — berechnet und damit die Kurve der kleinsten Abweichungen durch unsere Werte, denen sie sich recht gut anschmiegt, gelegt wurde.

λ hat also ein Maximum (bei $T = 16{,}6^0$), wie es ja auch von der Theorie gefordert wird. Aus der oben gegebenen Formel berechnet sich $\lambda_{13.94}$ zu 217,8 cal und $\lambda_{20,35}$ zu 215,9 cal.

Euckens und Keesoms Werte liegen teilweise erheblich höher. Dies mag mit der oben besprochenen unsicheren Gangkorrektion zusammenhängen. Dafür spricht, daß Euckens Gänge sehr groß sind (10 Proz.) und daß Keesoms Messungen sich mit fallender Temperatur, also steigenden Gängen, von unseren entfernen.

[1]) Comm. Leiden Nr. 137e.

Die im vorstehenden beschriebene Apparatur läßt sich natürlich auch für andere als kalorimetrische Zwecke verwenden. Sorgt man z. B. für Konstanz des Druckes im Innern, so hat man einen Thermostaten, der bei Verwendung verschiedener Gase für jede Temperatur unterhalb Zimmertemperatur eingestellt werden kann. Besonders kommt er außer für ganz tiefe Temperaturen durch Füllung mit Neon für das sonst schwer erhältliche Temperaturgebiet zwischen flüssigem Wasserstoff und flüssiger Luft in Betracht, da man mit ganz geringen Mengen dieses kostbaren Gases — $^1/_{50}$ Mol genügt für einen Versuch von einigen Stunden — auskommt.

Eine eingehendere Beschreibung für diese Verwendungsart wird demnächst in einer Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit erscheinen.

Zusammenfassung. 1. Es wird eine Apparatur beschrieben, die es mit verhältnismäßig einfachen Mitteln gestattet, Temperaturen bis zu 9° abs. zu erreichen. Es werden mit ihr die thermischen Daten des kondensierten Wasserstoffs gemessen.

2. Die Molwärmen des festen Wasserstoffs lassen sich durch eine Debyefunktion $\beta \nu = 91$ darstellen, Fehlergrenze $\pm$ 1,5 Proz.

3. Die Molwärmen des flüssigen Wasserstoffs ergeben sich zwischen 15 und 19° abs. zu $M\,W = 0{,}33 + 0{,}206\,T$, Fehlergrenze $\pm$ 1,5 Proz.

4. Die molare Schmelzwärme ist $= 28{,}0 \pm 0{,}1_5$ cal.

5. Die molare Verdampfungswärme des flüssigen Wasserstoffs ergibt sich zwischen 14 und 20° abs. zu $219{,}7 - 0{,}27\,(T - 16{,}6)^2$ cal, Fehlergrenze $\pm$ 1,1 cal.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Direktor Heylandt und der Heylandt-Gesellschaft für Apparatebau in Berlin-Mariendorf unseren Dank dafür aussprechen, daß sie uns die für diese Versuche benötigten Mengen flüssiger Luft zum Herstellungspreis zur Verfügung gestellt haben.

Berlin, den 12. April 1923, Phys.-Chem. Institut d. Universität.

Lichterzeugung durch angeregte Atome[1]).

(1. Mitteilung.)

Von **Fritz Schröter** in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1923.)

Die Ausführungen, die Herr Skaupy unlängst an dieser Stelle[2]) dem durchsichtigen Selektivstrahler als Leuchtkörper gewidmet hat, scheinen dafür zu sprechen, daß die technischen Lichtquellen auch in der Zukunft — naturgemäß unter Verwendung immer ausgeprägter selektiv absorbierender Stoffe — als Temperaturstrahler arbeiten werden. Andererseits ist aber doch nicht zu übersehen, daß neuere Erfahrungen, wie etwa die Erkenntnisse über die Energieumwandlung beim unelastischen Elektronenstoß gegen die Atome eines Metalldampfes (Resonanzstrahlung), auf bisher unausgenutzte Möglichkeiten rationeller Lichterzeugung durch Lumineszenzvorgänge hinzudeuten scheinen[3]). Im folgenden wird versucht, zur Klärung dieser Frage beizutragen. Wir beschränken uns dabei zunächst auf das Leuchten stromleitender Gase oder Dämpfe im Zustande genügender Verdünnung, da bei größerer Moleküldichte die Verhältnisse verwickelter und in der Regel ungünstiger werden. Eine befriedigende Ausbeute der Anregungsenergie in Form von Emissionsakten ist dann nämlich, außer bei extrem tiefer Temperatur, mit Rücksicht auf die Energiezerstreuung durch die thermischen Zusammenstöße angeregter mit nicht anregbaren Teilchen [„Stöße zweiter Art"[4])] nur in besonderen, quantitativer Betrachtung einstweilen wenig zugänglichen Fällen zu erwarten, wie sie allerdings in der Natur vorkommen [Biolumineszenz, Szintillation durch α-Strahlen[5])]. Die restlose Erforschung und die etwaige technische Nachahmung derartiger Leuchtvorgänge in festen und flüssigen Stoffsystemen müssen wohl einer weiter fortgeschrittenen Epoche überlassen bleiben.

---

[1]) Die nachstehenden Rechnungen hat Verfasser bereits in der Sitzung der Deutschen Gesellschaft für technische Physik am 2. Februar 1923 vorgetragen.

[2]) ZS. f. Phys. **12**, 177, 1922.

[3]) Vgl. die bekannten Arbeiten von J. Franck, G. Hertz u. a., über deren Bedeutung für die Lichttechnik Verfasser in der ZS. f. techn. Phys. **1**, 149 ff., 1920, referiert hat.

[4]) Klein und Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921; Franck, ZS. f. Phys. **9**, 259, 1922.

[5]) Siehe die Berechnung des Wirkungsgrades von radioaktiven Leuchtfarben von V. F. Hess, Trans. Illum. Eng. Soc. **17**, 127, 1922.



Untersuchungen über den Energieumsatz in der positiven Lichtsäule ($\partial V/\partial x =$ konst.) von Edelgasröhren haben Verfasser zu folgenden, auch für stromleitende Metalldämpfe gültigen Ergebnissen geführt: Aus der Anwendung der Poissonschen Gleichung $\partial^2 V/\partial x^2 = -4\pi\varrho = 0$ geht hervor, daß das Verhältnis der von den positiven bzw. von den negativen Ladungsträgern gebildeten Teilströme i_+/i_- und demnach auch dasjenige der Stromarbeiten W_+/W_- gleich dem Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten v_+/v_- sein muß[1]). Die Messungen der Ionenbeweglichkeiten und ihres Quotienten u_+/u_- in Edelgasen, für den Franck[2]) sehr kleine Werte fand, würden somit, auf den betrachteten Fall angewendet, darauf schließen lassen, daß der überwiegende Anteil der Entladungsarbeit an den Elektronen auftritt, wogegen die positiven Ionen nur einen geringen Beitrag dazu liefern. Hat nämlich der Quotient u_+/u_- den Betrag a und bedeutet $W = W_{(+)} + W_{(-)}$ die der positiven Säule zugeführten Watt, so ist $W_{(+)} = a.W$ und $W_{(-)} = (1-a).W$, und wegen der Kleinheit von a wird $W_{(+)} \leqslant W_{(-)}$.

Die Strahlung der positiven Säule wird bei den in Betracht kommenden Drucken und Potentialgradienten lediglich durch die unelastischen Stöße der Elektronen hervorgerufen, die ihre Bewegungsenergie nach Überschreitung der Anregungsspannung quantenhaft an Atome abgeben und diese dadurch zur Emission anregen können. Besitzt ein Elektron nicht die dem $h.\nu$ der Anregungsfrequenz entsprechende Geschwindigkeit, so stößt es nach bekannten Anschauungen mit den Gasatomen rein elastisch zusammen und erleidet dabei nach den G. Hertzschen Berechnungen[3]) nur eine verschwindende Energieeinbuße, wogegen die positiven Ionen, wie auf Grund des Impulssatzes leicht einzusehen ist, bei jedem gaskinetischen Zentralstoß die im elektrischen Felde gewonnene kinetische Energie ($\leqslant h.\nu$) vollständig verlieren und so, ohne jemals auf einer Anzahl freier Wege die zur Anregung nötige Arbeit ansammeln zu können, lediglich zur Umwandlung der Feldenergie in translatorische Wärmebewegung des Gases beitragen.

Da nach vorstehendem die Energie der Elektronen fast restlos für die Atomanregung ausgenutzt wird, sollte bei Entladungslampen der gedachten Art in Anbetracht des oben angegebenen Verhältnisses $W_{(+)}/W_{(-)}$ der Quotient $\frac{\text{Strahlung}}{\text{Stromleistung}}$ nahezu 1 betragen. Die Er-

[1]) ZS. f. techn. Phys. 1, 151, 1920. Die Vernachlässigung des Quergradienten erscheint hier zulässig.

[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 291, 1910.

[3]) Ebenda 19, 268 ff., 1917.

fahrung zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß besagter Quotient auch in den Edelgasen und einatomigen Metalldämpfen etwa von der gleichen Größenordnung gefunden wird, wie bei den übrigen Gasen, in denen nach Messungen von Ångström, Warburg u. a. die Stromarbeit überwiegend in dunkle Wärmebewegung der Moleküle übergeht. Ångström fand z. B. bei Stickstoff das Verhältnis $\frac{\text{Strahlung}}{\text{Stromleistung}}$ gleich 0,02 bis 0,07. Ähnliche Werte erhält man bei Neon (im Lichtbogen unter 1 mm Druck, je nach den Versuchsbedingungen, 0,08 bis 0,15).

Zur Erklärung dieses Widerspruches zwischen Theorie und Erfahrung kann man folgende Umstände heranziehen:

1. Die Elektronen legen nur einen Teil ihres Weges frei zurück, den übrigen Teil an Atome gebunden, als negative Atomionen („Molionen"). Das Auftreten solcher Ionen wird mit wachsender Stromdichte wahrscheinlicher. Franck gründet darauf die Erklärung der bekannten Druckdifferenzen in stromdurchflossenen Edelgasröhren [1]). Der Zusammenstoß eines energiereichen Elektrons mit einem neutralen Atom wird relativ häufig zur Entstehung eines „angeregten" negativen Molions führen, welches sich infolge seines großen, den höherquantigen Elektronenbahnen entsprechenden Durchmessers mit beträchtlicher Reibung fortbewegt. Dadurch erscheint v_+/v_- heraufgesetzt.

2. Die negativen Molionen geben analog den positiven an neutrale Atome Impuls ab und verlieren so die auf ihrem freien Wege erlangte Bewegungsenergie zugunsten translatorischer Beschleunigung der Gasteilchen. Entsprechend der vermehrten Anzahl gaskinetischer Stöße solcher Ionen (infolge ihrer großen Wirkungssphäre) wächst die Häufigkeit der „strahlungslosen Übergänge", ebenfalls mit dem Enderfolg der Zerstreuung elektrischer Arbeitszufuhr in Form von Erhitzung des Gases.

Hinsichtlich vorstehender Gesichtspunkte wird zu unterscheiden sein zwischen denjenigen Gasen, in welchen die unelastischen Elektronenstöße beim (ersten) Resonanzpotential V_r deutlich hervortreten, die Seeligersche Anregungsfunktion der Resonanzlinie also ein erkennbares erstes Maximum hat (z. B. Hg-Dampf), und denjenigen, bei welchen die Stoßausbeute α bei der V_r entsprechenden Elektronengeschwindigkeit als verschwindend zu bezeichnen ist (z. B. Neon). In Neon treten unelastische Elektronenstöße wesentlich erst bei der

---

[1]) Bemerkungen über angeregte Atome, ZS. f. Phys. 4, 90 ff., 1921.

Ionisierungsspannung auf unter Emission des vollständigen Serienspektrums[1]). Die Entladung muß in Neonleuchtröhren demnach allenthalben von starker Ionisation und Rekombination begleitet sein, und es werden relativ zahlreiche Gebilde in höherquantigen Anregungszuständen vorkommen, die sich mit großer Reibung und Wärmeproduktion (wegen der vielen Stöße zweiter Art, die solche Gebilde erleiden, zugleich eine beträchtliche optische Absorption hervorrufend) im Gase fortbewegen. Der Quotient $\frac{\text{Strahlung}}{\text{Stromleistung}}$ wird daher für Neon durch ähnliche gaskinetische Verhältnisse bestimmt, wie für die von Ångström u. a. untersuchten Gase, und der höhere visuelle Nutzeffekt der Neonbogenlampe[2]) (2 HK/W) resultiert lediglich aus der günstigen Lage der Spektrallinien in bezug auf das Reizmaximum. In Hg-Dampf haben wir dagegen zahlreiche Resonanzstöße der Elektronen zu erwarten. Es werden also diejenigen angeregten Teilchen vorwiegen, deren Elektronen sich auf der $2p_2$-Bahn befinden, während höherquantige Bahnen seltener sind (allenfalls könnte noch die $2P$-Bahn merklich vertreten sein). Nach einer neueren Arbeit von Schenkel und Schottky[3]) findet in den Lichtbogenentladungen weit dimensionierter Quecksilberdampfapparate „durchgehender“ Elektrizitätstransport statt, d. h. die Hauptmenge der Ladungsträger entsteht an den Elektroden, und es werden in der positiven Säule — durch 10,4 Volt-Elektronen oder stufenweise Ionisierung — nur so viele neu gebildet, als in Anbetracht der Verluste durch Diffusion oder Wiedervereinigung zur Stabilisierung des Entladungsvorganges erforderlich sind. Die positive Ionisation ist dabei gering[4]); der Quotient $\frac{\text{Strahlung}}{\text{Stromleistung}}$ sollte demnach, zumal wegen der minderen Häufigkeit strahlungsloser Übergänge im Vergleich zu Gasen vom Neontypus, höhere Werte besitzen. Damit würde in Einklang stehen, daß Schenkel und Schottky bei 600 A Belastung des Quecksilberdampfapparates einen von der eisernen Gefäßwand ausgehenden Elektronenstrom von 100 A (!) beobachten konnten, der sich nur als ein durch die Hg-Resonanzstrahlung ausgelöster Photostrom erklären ließ. Beleuchtungstechnisch wäre die intensive Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfbogens (Linien 2537 und 1849 Å.-E.) in rationeller

[1]) Holst und Oosterhuis, Physica **1**, 78—87, 1921, Nr. 3.

[2]) ZS. f. Elektrochem. **24**, 132, 1918.

[3]) Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **2**, 252 ff., 1922.

[4]) Die Zahl der positiven Ionen ist durch die Energiemenge bestimmt, die für den Austritt der Elektronen an der negativen Basis des Lichtbogens erforderlich wird.

Weise nur durch Fluoreszenzkörper nutzbar zu machen, die sie in sichtbare Wellenlängen umwandeln. Stoffe dieser Art sind aber mit ausreichendem Wirkungsgrade noch nicht hergestellt worden[1]).

Überlegungen der vorstehenden Art hinsichtlich der Vorgänge, die den Quotienten $\frac{\text{Strahlung}}{\text{Stromleistung}}$ und damit die Leuchtökonomie der positiven Säule herabdrücken, hatten Verfasser seinerzeit zur Vorstellung eines Mechanismus geführt, der den von Franck, Hertz und Mitarbeitern klargestellten Elementarakt der Lichterzeugung durch die Atome eines verdünnten Metalldampfes verwerten sollte, mit denen Elektronen von der dem Resonanzpotential entsprechenden Geschwindigkeit zusammenstoßen und dabei Resonanzstrahlung ohne Ionisation hervorrufen[2]). Theoretisch schien damit die Möglichkeit gegeben, die zugeführte elektrische Arbeit nahezu quantitativ als erstes Glied der Hauptserie des unerregten Dampfes, das natürlich an einer günstig gelegenen Stelle des sichtbaren Spektrums liegen müßte, ausstrahlen zu lassen und die Emission aller kurzwelligeren Serienlinien zu vermeiden. Unabhängig vom Verfasser hat Mackay[3]) eine in gleicher Weise wirkende Resonanzlampe skizziert, bei der aus einem Glühdraht austretende Elektronen ein hypothetisches Gas mit dem Resonanzpotential 2,3 Volt zur Aussendung der gelbgrünen Linie 5550 Å.-E. anregen, die mit dem visuellen Reizmaximum zusammenfällt. Da es ein solches Gas nicht gibt, wollen wir für die nachstehende Berechnung des Strahlungsvermögens einer Lampe der gedachten Art Na-Dampf und Hg-Dampf als Beispiele wählen. Während die Rechnung für Hg nur unter der spezielleren Voraussetzung praktische Bedeutung hat, daß die zugeführte Wattleistung möglichst quantitativ in Ultraviolettstrahlung umgesetzt werden soll, bietet Na für die Leuchttechnik mehr Interesse, da seine Resonanzlinie D, deren Anregungsspannung 2,1 Volt beträgt, mit 5889 Å.-E. an einer relativ günstigen Stelle des sichtbaren Spektrums liegt. Der Reizfaktor des gelben Natriumlichtes ist etwa 0,8, wenn derjenige bei 5550 Å.-E. gleich 1 gesetzt wird. Da 1 Watt Natriumlicht

---

[1]) Die Frequenzwandlung durch Hg-Moleküle (vgl. Franck, Bemerkungen über angeregte Atome, l. c.), die eine Bandenemission im Sichtbaren liefern, kommt bei hoher Temperatur des Dampfes nicht in Betracht, da die Hg-Moleküle hierbei nicht beständig sind.

[2]) Vortrag in der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft am 22. Januar 1920.

[3]) G. M. J. Mackay, Knowns and Unknowns of Light Production. Trans. Illum. Eng. Soc. **15**, 545—557, 1920.

520 Lumen entspricht, sind wir in der Lage, den Quotienten $\frac{\text{Lichtstrom}}{\text{Wattverbrauch}}$ ziffernmäßig anzugeben, sobald wir das Verhältnis $S = \frac{\text{Strahlung}}{\text{Stromleistung}}$ kennen. Von den technischen Schwierigkeiten, die der Verwirklichung einer derartigen Lampe schon mit Rücksicht auf die chemische Reaktionsfähigkeit des Alkalimetalldampfes entgegenständen, sei hier abgesehen.

Die beim Durchgang langsamer Elektronen durch Hg-Dampf auftretenden Lichterscheinungen hat Grotrian untersucht[1]. Er fand bei Stromstärken von 10^{-7} bis 10^{-6} A eine grün leuchtende, geschichtete Entladung mit Raumladungscharakter und stellte die Identität der emittierten Bandenstrahlung mit dem bekannten Molekülspektrum fest, das für gewisse Fälle des Nachleuchtens von angeregtem Hg-Dampf kennzeichnend ist. Das Schichtpotential betrug 4,9 Volt. Danach sind die leuchtenden Schichten als Gebiete lichterzeugender Resonanzstöße der Elektronen aufzufassen, die in den dunklen Zwischenräumen die Anregungsspannung der Linie 2537 Å.-E. durchlaufen haben. Der unserer Resonanzlampe zugrundeliegende Elementarvorgang läßt sich also verwirklichen. Dies gilt auch für Na-Dampf, in welchem die D-Linie beim Durchgang von 2,1 Volt-Elektronen spektroskopisch beobachtet werden konnte.

Um eine ausreichende Zahl von Elektronen in jeder Schicht zu unelastischem Stoß gelangen zu lassen, mußte Grotrian den Druck des Hg-Dampfes so hoch wählen, daß die Lebensdauer des angeregten Zustandes τ relativ zur mittleren Stoßzeit T (der Zeit zwischen zwei gaskinetischen Zusammenstößen des Atoms) beträchtlich war. Derart hohe Drucke bewirken Störungen der vollständigen Reemission der Anregungsenergie als Resonanzstrahlung. Abgesehen von der Molekülbildung und der dadurch, nach der Auffassung der Bandenspektra, bedingten Ausbreitung und Verschiebung der Emission nach den längeren Wellen hin, führen die Zusammenstöße der im $2p_2$-Zustand befindlichen Teilchen mit unerregten zu strahlungslosen Übergängen, unter Entstehung von jeweils zwei einquantigen, abnorm beschleunigten Hg-Atomen, die einzeln nicht genug kinetische Energie zur Anregung weiterer Atome besitzen („wahre“ Absorption). Die Wahrscheinlichkeit solcher Stöße zweiter Art ist nach Cario[2] beträchtlich, wenn man dem Hg-Dampf indifferente Gase (Ne, Ar) zusetzt, deren Anregungspotential im Vergleich zu demjenigen des Hg-Atoms hoch

[1] ZS. f. Phys. **5**, 148, 1921.
[2] Ebenda **10**, 185, 1922.

ist. Bei Annahme plausibler Werte für den Durchmesser des angeregten Teilchens ergaben die Messungen von Cario, daß **sämtliche** Zusammenstöße zu strahlungslosen Übergängen Anlaß geben. Dies folgt daraus, daß die aus dem Abklingungsgesetz:

$$E_t = E_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{I}$$

unter Voraussetzung 100 proz. Ausbeute an Stößen zweiter Art abgeleitete Gleichung für den Wirkungsgrad der Resonanzstrahlung:

$$J = 1 - \frac{\tau}{T}\left(1 - e^{-\frac{T}{\tau}}\right) \tag{II}$$

durch die Beobachtung bestätigt wurde.

In einem reinen Metalldampf können nicht sämtliche Zusammenstöße neutraler und angeregter Atome zweiter Art sein[1]). Man wird vielmehr neben der Entstehung von Molekülen (die nur bei niedriger Temperatur möglich ist) auch solche Stöße annehmen dürfen, bei denen die Anregungsenergie als Elektronenkonfiguration entweder dem Atom unverändert erhalten bleibt oder auf ein anderes Atom übertragen wird, mit der im einen wie im anderen Falle gegebenen Möglichkeit, vor dem nächsten Zusammenstoß ausgestrahlt zu werden.

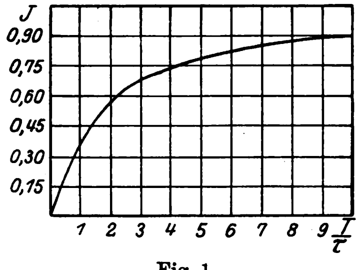


Fig. 1.

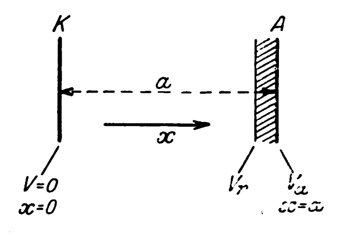


Fig. 2.

Obige Gleichung II liefert also für den Anregungsvorgang in einem von fremden Gasen freien Metalldampf nur einen **Mindestwirkungsgrad** der Resonanzstrahlung; und sie wird um so genauer gelten, je mehr wir uns einer Verdünnung nähern, bei welcher der Einfluß der Zusammenstöße auf den Nutzeffekt vernachlässigt werden darf, der Bruch T/τ somit genügende Werte angenommen hat. Die Kurve (Fig. 1) zeigt, in welchem Bereich die Zahl der ungestörten Ausstrahlungen praktisch groß genug geworden ist im Vergleich zur Gesamtmenge

[1]) Dies folgt z. B. auch daraus, daß der umgekehrte Vorgang, Anregung eines Atoms beim Zusammenstoß zweier relativ zueinander genügend schnell bewegter Teilchen, möglich ist (Temperaturleuchten). Die Wahrscheinlichkeit dieses Vorganges ist im vorliegenden Falle allerdings sehr klein.



der im gleichen Zeitraum (in Form von Elektronenstößen und von optischen Absorptionsakten) erfolgten Anregungen [$\tau = 10^{-8}$ sec].

Soll also die Elektronenenergie in unserer hypothetischen Lampe möglichst vollständig in Resonanzstrahlung umgesetzt werden, so sind die zulässigen oberen Grenzen des Dampfdruckes durch die J-Funktion bestimmt. Da wir mit geringer Dichte der Elektronen und großem T/τ arbeiten (d. h. unter ganz anderen Verhältnissen, wie sie in Hg-Bögen bei hoher Stoßzahl herrschen), so dürfen wir die Konzentration der angeregten Teilchen stets als sehr klein betrachten. Die Anzahl der Stöße, welche diese Teilchen bei ihrer Hin- und Herbewegung in dem Überschuß neutraler Atome pro Zeiteinheit erleiden, läßt sich dann angenähert aus der vereinfachten Formel:

$$n = 1/T = \pi \, . \, (r_0 + r_1)^2 \, . \, N \, . \, \Omega \, . \, \sqrt{2} \qquad \text{(III)}$$

berechnen [1]), worin $r_0 + r_1$ die Summe der Radien des unangeregten und des angeregten Atoms, N die Loschmidtsche Zahl, Ω die mittlere arithmetische Geschwindigkeit der Atome bedeutet. Beim Druck p (in Millimetern) und der absoluten Temperatur Θ ergibt sich aus (III) für einen Dampf vom Molgewicht m Gramm:

$$T/\tau = 1{,}585 \, . \, 10^{-16} \, . \, \frac{\sqrt{m \, . \, \Theta}}{p \, . \, (r_0 + r_1)^2}, \qquad \text{(IV)}$$

woraus wir nach (II) den zugehörigen J-Wert finden. Mit diesem ist die Zahl der unelastischen Elektronenstöße zu multiplizieren, wenn es sich darum handelt, die insgesamt von der Lampe ausgestrahlten Lichtquanten anzugeben.

Die räumliche Anordnung des Entladungsgefäßes stellen wir uns möglichst einfach vor (Fig. 2). Beide Elektroden A und K sind planparallele Platten, zwischen denen sich der verdünnte reine Metalldampf befindet. Die an der Kathodenfläche für die Elektronenabgabe aufzuwendende Arbeit sei vernachlässigt, ebenso Energieverluste durch Wärmeleitung und -strahlung, etwaige Kontaktpotentiale usw. [2]). Die negative x-Achse zeige die Richtung des Feldes an. Unmittelbar an der Kathode ($x = 0$, Potential $V = 0$) mögen die Elektronen sämtlich die Anfangsgeschwindigkeit Null haben. Sie werden durch die angelegte Spannungsdifferenz, die das Resonanz-

1) Nach O. E. Meyer, Die kinetische Gastheorie, S. 261. Breslau 1899.

2) Zu den vernachlässigten Einflüssen gehören noch: Die Doppelstruktur der Resonanzlinie, die Möglichkeit von Quantensprüngen unterhalb V_r (in Hg-Dampf sehr schwach bei 4,7 Volt wahrnehmbar), ferner die bei dem geringen Druck sehr geringe Wahrscheinlichkeit, daß angeregte Atome vor dem Abklingen nochmals mit einem Elektron zusammenstoßen und so in höhere Quantenzustände gelangen.



potential V_r wenig überschreiten und weit unterhalb des Ionisierungspotentials bleiben soll, beschleunigt und bewirken die Emission des Resonanzlichtes in der vor der Anode ($x = a$, Potential $V_a > V_r$) liegenden, in Fig. 2 durch Schraffierung gekennzeichneten Dampfschicht, nachdem sie beim Durchlaufen des Feldes — und zwar infolge der unterhalb V_r rein elastischen Reflexionen praktisch verlustlos — die für den Resonanzstoß erforderliche kinetische Energie erlangt haben. Das längs des Spannungsabfalles $V_a - V_r$, der auf einige Zehntelvolt festgesetzt werde, entstehende Anregungsleuchten ist nach den früheren Voraussetzungen monochromatisch (langwellige Anfangsglieder der Hauptserie der betreffenden Metalldämpfe).

Da V_r nur einmal durchlaufen wird, können wir die als Resonanzlicht ausgestrahlte Leistung W_r sofort angeben, wenn wir bezüglich desjenigen Bruchteiles der von K nach A fliegenden Elektronen, der zu unelastischem Stoßen kommt, eine bestimmte Annahme machen. Je vollständiger der Elektronenschwarm für die Lichterzeugung ausgenutzt werden soll, desto größer muß das Entladungsgefäß dimensioniert werden. Richten wir es so ein, daß 90 Proz. aller Elektronen unelastisch stoßen, während sie von einem Punkt mit dem Potential V_r nach der Anode gelangen, so wird bei der Stromstärke i die Resonanzstrahlung:

$$W_r = 0{,}9 \,.\, i \,.\, V_r \,.\, J. \tag{V}$$

Da $i \,.\, V_a$ die zugeführten Watt sind und die Kathodenarbeit vernachlässigt wird, erhalten wir schließlich für den Quotienten $\frac{\text{Strahlung}}{\text{Stromleistung}}$:

$$S = W_r / i \,.\, V_a = 0{,}9 \,.\, J \,.\, V_r / V_a. \tag{VI}$$

Auf Grund vorstehender Gleichungen ergeben sich bei willkürlich gewähltem p (wozu eine bestimmte Sättigungstemperatur Θ gehört) und V_a die folgenden Zahlen:

1. Quecksilberdampf: Resonanzpotential 4,9 Volt. $V_a = 5{,}3$ Volt gesetzt; $p = 0{,}45$ mm Sättigungsdruck bei $\Theta = 381^0$. $m = 200{,}6$.

Die Atomradien sind nach Cario (l. c.) $r_0 = 1{,}5 \,.\, 10^{-8}$ cm, $r_1 = 4{,}55 \,.\, 10^{-8}$ cm. Hieraus folgt:

$$T/\tau = 26{,}6, \quad J = 0{,}96, \quad S = 0{,}8.$$

Die Lampe setzt also 80 Proz. der zugeführten Watt (abgesehen vom Verbrauch der Kathode) in Resonanzstrahlung um.

2. Natriumdampf: Resonanzpotential 2,1 Volt. $V_a = 2{,}3$ Volt gesetzt; $p = 0{,}21$ mm Sättigungsdruck bei $\Theta = 663^0$. $m = 23{,}05$.

Wegen der Unsicherheit der Atomradien setzen wir als untere bzw. obere Grenzen ein:

$$a)\ r_0 = 1{,}5 \,.\, 0{,}53 \,.\, 10^{-8}\,\mathrm{cm}, \quad r_1 = 6 \,.\, 0{,}53 \,.\, 10^{-8}\,\mathrm{cm}$$ [1]).

Demnach wird:

$$T/\tau = 58{,}3, \quad J = 0{,}98, \quad S = 0{,}8.$$

$$b)\ r_0 = 5 \,.\, 10^{-8}\,\mathrm{cm}, \quad r_1 = 4 \,.\, 5 \,.\, 10^{-8}\,\mathrm{cm}$$ [2]).

Demnach wird:

$$T/\tau = 1{,}49, \quad J = 0{,}48, \quad S = 0{,}4.$$

Im Falle b) machen also die Verluste durch strahlungslose Übergänge selbst bei dem geringen Druck von 0,21 mm über 50 Proz. aus (es müßte sonach mit noch verdünnterem Dampf gearbeitet werden). Nach a) würde die Lampe 416 Lumen/Watt, nach b) 208 Lumen/Watt leisten. Da der dem wirklichen Atomradius des Na entsprechende Wert von S zwischen den beiden gefundenen liegen dürfte, ist anzunehmen, daß Gleiches bezüglich der erzielbaren Lumen/Watt gelten wird.

(Das theoretische Maximum des schwarzen Temperaturstrahlers ist rund 90 Lumen/Watt bei 6500°.)

Der betrachtete Elementarprozeß der Erzeugung von Resonanzstrahlung durch Stöße langsamer Elektronen kann also tatsächlich im Vergleich zum schwarzen Körper sehr hohe Wirkungsgrade erreichen, wenn bei so niedrigen Drucken gearbeitet wird, daß die Stöße zweiter Art weder beim Anregungs- noch beim Absorptionsakt eine wesentliche Rolle spielen. Der Leuchtvorgang ist als eine reine Elektrolumineszenz anzusprechen, für die als Strahlungserreger nur freie Elektronen in Betracht kommen, während negative Molionen bei der beträchtlichen Verdünnung des Dampfes und der geringen Dichte der Ladungen praktisch nicht auftreten. Da ferner keine positiven Ionen gebildet werden, muß die Entladung den Charakter eines Raumladungsstromes besitzen. Dieser Umstand machte die nachstehend mitgeteilte Untersuchung darüber erforderlich, welche Stromdichten in Anbetracht der Raumladung durch das gedachte Lampenmodell geleistet werden können; und wir werden dabei eine (allerdings nur der Größenordnung nach berechenbare) Wattaufnahmefähigkeit von so verschwindendem Betrage finden, daß die technische Ausführbarkeit zunächst ausgeschlossen erscheint. Wir wollen hier die Theorie des Elektronendurchganges durch den unterhalb des Resonanzpotentials ohne merkliche Energieeinbuße reflektierenden ein-

---

1) Vgl. Landé, ZS. f. Phys. **1**, 196 u. **2**, 87, 1920.

2) Nach Ladenburg u. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 158, 1921 aus optischen Messungen gefolgert.

atomigen Dampf in vereinfachter Form für parallele Elektrodenplatten entwickeln.

Die Elektronen bewegen sich in dem Metalldampf bei der geringen beschleunigenden Spannung auf einem infolge der vielfachen Reflexionen an den Atomen sehr komplizierten Wege. Wir können daher den Entladungsstrom nach G. Hertz[1]) als Produkt aus Ladungsdichte ϱ und Fortschreitungsgeschwindigkeit $v_x = \frac{\gamma \cdot \lambda}{v}$ darstellen, wobei λ die freie Elektronenweglänge, $\gamma = \frac{e}{m} \cdot \frac{\partial V}{\partial x}$ die auf das Elektron in der Richtung der x-Achse wirkende Beschleunigung, $v = \sqrt{2\, e\, V/m}$ die vom Elektron infolge Durchlaufens der Potentialdifferenz V erlangte Geschwindigkeit bedeuten. Die Beziehung $\frac{1}{2} m v^2 = e V$ läßt sich unterhalb V_r unbedenklich anwenden, da der Verlustfaktor $k' = 2\, m/m'$ für die Energieeinbuße beim einzelnen elastischen Stoß für Hg $5{,}5 \cdot 10^{-6}$, für Na $4{,}8 \cdot 10^{-5}$ beträgt. Dann ist die Stromdichte:

$$j = \frac{\varrho \cdot \gamma \cdot \lambda}{v} = \frac{\varrho \cdot \lambda}{\sqrt{2\, m\, V/e}} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\varrho \cdot \lambda}{\sqrt{2\, m/e}} \cdot \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \frac{\partial V}{\partial x}. \qquad \text{(VII)}$$

Dies gilt in jedem Punkt der Entladungsbahn, wenn wir annehmen, daß λ konstant ist, was allerdings im allgemeinen nicht erfüllt sein wird. Da aber λ als Funktion von v nicht bekannt ist, wollen wir es hier als unabhängig ansehen. Aus der Poissonschen Gleichung folgt dann (abgesehen vom Vorzeichen):

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{4\pi j \cdot \sqrt{2\, m/e} \cdot \sqrt{V}}{\lambda}. \qquad \text{(VIII)}$$

Nach zweckmäßiger Umformung ergibt die erste Integration:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^3 - \left(\frac{\partial V}{\partial x_0}\right)^3 = \frac{8\pi j \cdot \sqrt{2\, m/e}}{\lambda} \cdot V^{3/2}. \qquad \text{(IX)}$$

Unter Berücksichtigung, daß bei Sättigungsstrom an der Kathode die Grenzbedingung $\frac{\partial V}{\partial x_0} = 0$ gilt, liefert die weitere Integration für den Elektrodenabstand a:

$$V^{3/2} = \frac{\pi j_{\max}}{\lambda} \cdot \sqrt{2\, m/e} \cdot a^3, \qquad \text{(X)}$$

$$j_{\max} = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \sqrt{2\, e/m} \cdot \frac{V^{3/2}}{a^3} = 1{,}049 \cdot 10^{-5} \cdot \lambda \cdot \frac{V^{3/2}}{a^3}, \qquad \text{(XI)}$$

wenn j in A/cm², V in Volt, a und λ in gleichen Einheiten (cm) gemessen werden. Die Gleichungen (X) und (XI) gelten offenbar

[1]) G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268ff., 1917.

nur für genügend großes a/λ, müssen dann aber unter der Voraussetzung $\lambda =$ konst. unterhalb $V = V_r$ erfüllt sein. Es erscheint möglich, sie zur Bestimmung von λ und zur Ermittlung der Funktion $\lambda = f(v)$ zu benutzen.

Das Zutrauen zur Richtigkeit der Gleichung (XI) wird verstärkt, wenn wir den Ausdruck betrachten, den Rutherford für den Sättigungsstrom in einem Gase mit der negativen Ionenbeweglichkeit u bei unipolarer Leitung und Oberflächenionisation an der Kathode (z. B. für den Photostrom) abgeleitet hat. Er fand für parallele Platten:

$$j_{max} = \frac{9\,u}{32\,\pi\,a^3} \cdot V^2. \tag{XII}$$

Da nach G. Hertz (l. c) $u = \frac{\gamma \cdot \lambda}{v} = \frac{\lambda}{v} \cdot \left(\frac{e}{m} \cdot \frac{\partial V}{\partial x}\right)$ für $\frac{\partial V}{\partial x} = 1$ ist, so folgt:

$$u = \frac{\lambda \cdot \sqrt{2\,e/m}}{2\sqrt{V}}.$$

Dies für u in die Rutherfordsche Gleichung eingesetzt, ergibt:

$$j_{max} = \frac{9\,\lambda}{64\,\pi} \cdot \sqrt{\frac{2\,e}{m}}\;\frac{V^{3/2}}{a^3}, \tag{XIII}$$

was bis auf den aus der verschiedenen Definition der Ionenbeweglichkeit resultierenden abweichenden Zahlenfaktor mit unserer Ableitung (XI) übereinstimmt.

Gleichung (XI) kann nun zur annähernden Bestimmung der in unserer Resonanzlampe maximal erhältlichen Stromdichte dienen, und wir können damit ihre Strahlungsleistung pro Querschnittseinheit der Strombahn berechnen, wenn wir den Elektrodenabstand a im Verhältnis zur Dicke der vor der Anode liegenden Schicht, in welcher die Anregungsvorgänge sich abspielen, die Elektronen also abgebremst werden, sehr groß wählen. Wir finden dann die maximale Stromdichte, wenigstens der Größenordnung nach, indem wir in (XI) für V einfach das Anodenpotential V_a einsetzen. Damit ist zugleich die Bedingung $a \gg \lambda$ erfüllt und so dem Umstande Rechnung getragen, daß bei dem zu wählenden geringen Gasdruck dennoch ein hoher Prozentsatz der Elektronen zu unelastischem Stoß gelangen soll. Die Anzahl der freien Wege, die ein Elektron, das die zur Anregung mindestens erforderliche Energie besitzt, durchschnittlich zurückzulegen hat, um einmal unelastisch zu stoßen, kennen wir für Hg-Dampf größenordnungsmäßig aus einer Untersuchung von H. Sponer[1]). Hiernach ist die Ausbeute α an Anregungsakten, die in der Gegend

[1]) ZS. f. Phys. 7, 185, 1921.

von V_r ein Maximum hat, vom Betrage $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$. Sollen nach der im Voraufgehenden gemachten Annahme 90 Proz. aller Elektronen beim Durchlaufen der Potentialdifferenz $V_a - V_r$ zum lichterregenden Stoße kommen, so ist die dazu notwendige Stoßzahl:

$$Z = \frac{\log 0{,}1}{\log(1-\alpha)}.$$

Daraus folgt für $\alpha = {}^1/_{100}$ $Z \sim 230$, für $\alpha = {}^1/_{1000}$ $Z \sim 2330$. Dies bedeutet in Anbetracht der großen λ-Werte bei den gegebenen Drucken einen beträchtlichen Elektrodenabstand. Er wird unter Benutzung der Gleichung (XI) folgendermaßen ermittelt:

Die Punkte mit den Potentialen V_r und V_a mögen die Abszissen x_1 und x_2 haben. In der x-Achse schreitet das Elektron mit der Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt} = \frac{\gamma \cdot \lambda}{v}$ fort. Beim Durchlaufen der Strecke dx in der Feldrichtung ist die Stoßzahl dZ des Elektrons gegeben durch $\frac{v \cdot dt}{\lambda}$ (für $\lambda =$ konst.). Wir haben dann:

$$dx = \frac{\gamma \cdot \lambda}{v} \cdot dt = \frac{\gamma \cdot \lambda^2}{v^2} \cdot \frac{v}{\lambda} \cdot dt = \frac{\gamma \cdot \lambda^2}{v^2} \cdot dZ$$

und

$$dZ = \frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{v^2}{\gamma} \cdot dx.$$

Darin sind v und γ als Funktionen von x auszudrücken. Beziehen wir uns auf eine bestimmte Stromstärke, so läßt sich Gleichung (XI) nach Einführung einer Konstanten $k_1 = \left(\frac{\pi j}{\lambda} \cdot \sqrt{\frac{2m}{e}}\right)^{2/3}$ schreiben: $V = k_1 \cdot x^2$. Demnach ist:

$$v^2 = \frac{2 e k_1 x^2}{m} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{e}{m} \cdot \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{2 e k_1 \cdot x}{m}.$$

Hieraus folgt:

$$Z = \frac{1}{\lambda^2} \int_{x_1}^{x_2} x \cdot dx = \frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{x_2^2 - x_1^2}{2}. \qquad \text{(XIV)}$$

Die Stoßzahl ist also nur von x und λ, nicht von der Feldstärke abhängig. Für homogene Felder hat Holst[1]) dieses Ergebnis schon früher gefunden; die Stoßzahl des Elektrons ist dann beim Durchlaufen der Strecke x gegeben durch x^2/λ^2.

Eliminieren wir aus Gleichung (XIV) die Koordinaten und beachten, daß $k_1 = V_a/a^2$, so ergibt sich für den Elektrodenabstand a, der bei gegebenem λ, Z, V_a und V_r erforderlich sein würde, um

[1]) Physica **2**, 15—26, 1922.

90 Proz. aller Elektronen zu unelastischem Stoß und damit zur Anregung eines Dampfatoms gelangen zu lassen, der Ausdruck:

$$a = \lambda \cdot \sqrt{\frac{2\,Z\,.\,V_a}{V_a - V_r}}. \qquad \text{(XV)}$$

Aus dem so gefundenen a wird der zugehörige Sättigungsstrom nach Gleichung (XI) ermittelt.

Mit Hilfe der Gleichungen (XI) und (XV) können wir uns nunmehr über die Dimensionen und die Wattaufnahmefähigkeit der gedachten Elektronenstoßlampe quantitative Vorstellungen machen, wenn wir Dampfdruck, Temperatur und Anodenspannung wie bei den weiter oben gegebenen Beispielen festlegen, für Z die im Vorstehenden ermittelten Grenzen, entsprechend $\alpha = {}^1/_{100}$ bzw. ${}^1/_{1000}$, einsetzen (wobei wir diese Werte auch für Na als gültig annehmen) und λ als das $4\,.\sqrt{2}$-fache der freien Weglänge des Atoms aus Θ, p (mm Hg) und dem Atomdurchmesser ς mittels der Formel:

$$\lambda = 13{,}075\,.\,10^{-20}\cdot\frac{\Theta}{p\cdot\varsigma^2}\,\text{cm}$$

berechnen. Dabei ist von vornherein zu übersehen, daß die Konstante $1{,}049\,.\,10^{-5}$ der Gleichung (XI) und die umgekehrte Proportionalität von j_{max} mit a^3 nur äußerst schwache Ströme (von der Größenordnung der lichtelektrischen) erwarten lassen. Wir finden dann für die oben gewählten Beispiele der Entladung in Hg- und in Na-Dampf folgende Höchststromdichten:

1. Quecksilberdampf:

$$\lambda = 0{,}123\,\text{cm}, \quad V_a = 5{,}3\,\text{Volt}.$$

a) bei $\alpha = {}^1/_{100}$ wird
$$a = 9{,}6\,\text{cm}, \quad j_{max} = 1{,}78\,.\,10^{-8}\,\text{A/cm}^2;$$

b) bei $\alpha = {}^1/_{1000}$ wird
$$a = 31{,}6\,\text{cm}, \quad j_{max} = 5{,}51\,.\,10^{-10}\,\text{A/cm}^2.$$

2. Natriumdampf:

$$\lambda_1 = 0{,}0413\,\text{cm}, \quad \lambda_2 = 1{,}633\,\text{cm}, \quad V_a = 2{,}3\,\text{Volt}.$$

a) bei $\alpha = {}^1/_{100}$ wird
$$\alpha_{\lambda_1} = 3{,}0\,\text{cm}, \quad j_{max} = 5{,}58\,.\,10^{-8}\,\text{A/cm}^2,$$
$$a_{\lambda_2} = 119\,\text{cm}, \quad j_{max} = 3{,}57\,.\,10^{-11}\,\text{A/cm}^2.$$

b) bei $\alpha = {}^1/_{1000}$ wird
$$a_{\lambda_1} = 9{,}6\,\text{cm}, \quad j_{max} = 1{,}73\,.\,10^{-9}\,\text{A/cm}^2,$$
$$a_{\lambda_2} = 378\,\text{cm}, \quad j_{max} = 1{,}11\,.\,10^{-12}\,\text{A/cm}^2.$$

Die Resonanzlampe mit streng unipolarer Elektronenentladung muß demnach aus dimensionstechnischen Gründen als wenig aussichts-

voll erscheinen, da die erzielte Strahlungsleistung $W_r = 0{,}9 . j . V_r . J$ gegenüber den Verlusten durch Wärmeleitung und -strahlung an den Gefäßwänden verschwindend wäre und die Differenz zwischen den zugeführten und den emittierten Watt nicht genug Wärmeeinheiten liefern würde, um das System auf der dem Sättigungsdruck entsprechenden Temperatur zu erhalten. Dabei ist der Wattbedarf der Elektronenquelle noch nicht berücksichtigt. Er ist bei Kathoden mit thermischer Emission, selbst bei den oxydhaltigen Fäden (Größenordnung 0,1 Watt für 5 mA Emissionsstromstärke), so groß, daß die pro Querschnittseinheit berechnete Entladungsleistung $j . V_a$ dagegen verschwände. Diese könnte allerdings durch Erhöhen der angelegten Anodenspannung vervielfacht werden, wobei sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Grotrian bei Hg-Dampf eine Mehrzahl leuchtender Schichten ausbilden müßte, die durch V_a / V_r bestimmt ist. In diesem Falle versagt die Gleichung (XI); man kommt aber zu einer angenäherten Vorstellung der quantitativen Verhältnisse, wenn man jede leuchtende Schicht, in der ja die Elektronen völlig abgebremst werden, als selbständige Kathode in bezug auf die nächste Schicht auffaßt. Dann bleibt die Stromstärke unverändert so, wie sie durch Gl. (XI) gegeben ist, und die umgesetzte Wattleistung wächst auf das n-fache, wenn n die Schichtzahl ist. In gleichem Maße wäre jedoch der Elektrodenabstand zu vergrößern, falls nach wie vor 90 Proz. aller Elektronen in jeder Schicht dicht oberhalb des Resonanzpotentials unelastisch stoßen sollen. Wir kämen so wiederum zu Abmessungen, die der technischen Durchführung äußerst hinderlich wären. Es wäre allerdings denkbar, daß man den Elektronen durch Hilfsfelder längere Bahnen und damit höhere Stoßzahlen bei kleinem Anodenabstand aufzwingen könnte; doch wird damit auch die Raumladungswirkung verstärkt.

Versucht man, diese durch positive Ionisation zu überwinden, so nähert man sich wieder den Verhältnissen, die in den herkömmlichen Lampen mit positiver Säule herrschen; und damit sind dann die eingangs betrachteten Energieverluste verbunden. M. Pirani und E. Lax[1]) haben die unter solchen Verhältnissen in Na-Dampf erzielbare Leuchtökonomie gemessen und maximal etwa 0,6 HK/W gefunden. Dabei war die Stromdichte in der positiven Säule allerdings beträchtlich (rund 0,08 A/cm²), so daß, insbesondere auch wegen des unbestimmten Dampfdruckes und des unübersehbaren Einflusses der Querschnittsbelastung auf letzteren, Rückschlüsse aus der Piranischen Anordnung auf den Wirkungsgrad einer mit konstanter Verdünnung

[1]) ZS. f. techn. Phys. 3, 232, 1922.



und sehr geringer Stromdichte in der positiven Säule arbeitenden Na-Dampflampe nicht zulässig scheinen.

Bei der Rückkehr zu den hergebrachten Entladungsformen können zwei Wege eingeschlagen werden:

a) Lampen mit genügend weiten Entladungsräumen und geringer Dampfdichte lassen nach dem Befund von Schenkel und Schottky (l. c.) ein hohes spezifisches Strahlungsvermögen der positiven Säule erwarten; offenbar, weil viele angeregten Gebilde ungestört abklingen können, ehe neue Zusammenstöße erfolgen. Dies scheint sich auch bei Neonröhren bis zu einem gewissen Grade zu bewahrheiten, da man ihre spezifische Helligkeit $H = \frac{\text{Helligkeit}}{\text{Wattverbrauch}}$ innerhalb bestimmter Grenzen durch $H \sim$ konst. d darstellen kann, wobei d den Durchmesser der Leuchtröhre bedeutet. Zusatz von inerten Gasen, z. B. Argon, kann bei Metalldämpfen die Ausbeute an anregenden Elektronenstößen in einem begrenzten Bereich heraufsetzen (vgl. die zitierte Arbeit von Cario). In bezug auf die Auswahl geeigneter Dämpfe mit im sichtbaren Spektrum günstig gelegenen Resonanzlinien befindet sich die Technik in großer Verlegenheit, da die in Betracht kommenden Metalle, wie Na oder Ca, abgesehen von ihrer hohen Reaktionsfähigkeit gegenüber dem durchsichtigen Gefäßmaterial, den mindestens erforderlichen Dampfdruck erst bei unbequem hohen Temperaturen erreichen. Diese Eigenschaft macht die Anwendung weiter, vom Metalldampf in konstantem Verdünnungsgrade erfüllter Entladungsräume technisch undurchführbar.

b) Lampen mit hohem Druck und starker Querschnittsbelastung (vgl. neuere Bogenlampenpatente) sind leichter zu verwirklichen. Da die angeregten Gebilde einer großen Zahl von Stößen, sowohl seitens der Elektronen als auch der neutralen Atome, ausgesetzt sind, so wird einerseits die stufenweise Ionisation verständlich — Verhältnisse, wie sie z. B. am Kathodenlichtpunkt eines Metalldampfbogens oder bei den unterhalb der optisch definierten Ionisierungsspannung beständigen Entladungen von hoher Stromdichte vorliegen —, andererseits muß die Störung des angeregten Zustandes und der Reemission durch Stöße zweiter Art ein relativ häufiger Vorgang sein. Durch diese strahlungslosen Übergänge wächst aber wiederum die mittlere kinetische Energie der neutralen Atome und der mit diesen zusammenstoßenden langsamen Elektronen (Theorie von Klein und Rosseland). So wird die bei den Stößen zweiter Art zerstreute Energie der Elektronenbewegung teilweise wieder zurückgewonnen. In den Gebieten extrem hoher Temperatur (Achse der Entladung in der Quarzlampe)

sind wir vom thermischen Energiegleichgewicht zwischen den Atomen und den Elektronen nicht mehr so weit entfernt, wie bei relativ „kalten“ Entladungen. Dort muß dann ebenso wie die Wahrscheinlichkeit von Stößen zweiter Art umgekehrt auch die Ausbeute an Resonanzstößen gesteigert sein. Diese Überlegung scheint geeignet, die gute Ökonomie der Hochdruck-Dampflampen verständlich zu machen.

Zusammenfassung:

1. Die in der positiven Lichtsäule der hergebrachten Entladungslampen stattfindende Zerstreuung der zugeführten Energie, die dabei überwiegend in ungeordnete Wärmebewegung der Gasfüllung übergeht, wird verständlich durch die Impulsabgabe bei den gaskinetischen Zusammenstößen der positiven und der negativen Ionen mit neutralen Atomen sowie durch „Stöße zweiter Art“ (im Sinne der Theorie von Klein und Rosseland) der angeregten Atomgebilde.

2. Es wird daher in Abkehr von den üblichen Anordnungen die Vorstellung einer Resonanzlampe entwickelt und rechnerisch verfolgt, in welcher langsame Elektronen, die durch einen stark verdünnten einatomigen Metalldampf strömen, oberhalb des Resonanzpotentials unelastisch mit den Metallatomen zusammenstoßen und diese zur Lichtemission anregen.

3. Unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit des Wirkungsgrades der Resonanzstrahlung ergeben sich in Hg- und in Na-Dampf bei genügender Verdünnung hohe Werte des Verhältnisses $\frac{\text{Strahlung}}{\text{Stromleistung}}$ im Vergleich zum temperaturstrahlenden schwarzen Körper.

4. Da in der gedachten Anordnung die Elektronen sich bewegen, ohne die Ionisierungsgeschwindigkeit zu erreichen, d. h. ohne positive Ionen zu bilden, muß die Entladung Raumladungscharakter besitzen. Der Einfluß des Raumladeeffekts wird rechnerisch ermittelt. Es ergibt sich (in einatomigem Dampf oder in einem Edelgas) für die Beziehung zwischen der maximalen Stromdichte und der Spannung ein $V^{3/2}$-Gesetz; in den Ausdruck geht die freie Elektronenweglänge ein, bei gleicher Spannung ist die Sättigungsstromdichte umgekehrt proportional der dritten Potenz des Elektrodenabstandes.

5. Die Berechnung der Wattaufnahmefähigkeit der Resonanzlampe liefert infolge des geringen Wertes der Konstanten der Raumladungsgleichung so verschwindende Stromdichten bzw. unter Berücksichtigung der Ausbeute an anregenden Elektronenstößen so große Dimensionen des Entladungsraumes, daß die technische Verwirklichung einer solchen Anordnung zunächst ausgeschlossen scheint.



Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Cerussit und Senarmontit[1].

Von **Werner Heintze** in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1923.)

§ 1. Aufgaben: Die Arbeit geht von folgenden vier Fragestellungen aus:

1. Gudden und Pohl[2]) hatten 1921 den Satz aufgestellt, daß alle Kristalle mit hohem Brechungsindex lichtelektrische Leitfähigkeit zeigen. Dieser Satz sollte mit weiteren Beispielen belegt werden.

2. Durch geeignete Kunstgriffe läßt sich der gesamte lichtelektrische Strom in zwei Komponenten zerlegen: a) in einen primären Strom I_P, der gesättigt werden kann und der Lichtenergie proportional ist, und b) in einen sekundären I_S, der sich seitlich ausbildet und mit steigender Spannung bzw. Lichtenergie zunächst mehr als proportional anwächst[3]).

Die Beispiele für Energieproportionalität und Sättigung des Primärstromes sollten vermehrt werden.

3. Bezogen auf die Einheit auffallender Lichtenergie steigt, wie wohl zuerst Pfund[4]) 1909 für Selen gezeigt hat, die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit allgemein mit abnehmender Wellenlänge zu einem mehr oder minder steilen Maximum. Das Gebiet des Anstieges ist oft sehr kurz, z. B. beim Zinnober[5]), es kann sich aber auch über mehrere Hundert mμ erstrecken, wie beim Diamant[6]). Es war, um später den Zusammenhang der lichtelektrischen Leitfähigkeit mit der Quantenauffassung der Lichtabsorption[7]) verknüpfen zu können, erwünscht, weitere Stoffe zu finden, deren spektrale Verteilung der am Diamanten beobachteten nahe kommt.

4. Sollte, wie früher am ZnS, geprüft werden, ob die spektrale Verteilung, insbesondere der kurzwellige Abfall davon abhängt, ob das Licht senkrecht oder parallel zu den elektrischen Feldlinien ein-

---

1) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

2) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **5**, 176, 1921; Phys. ZS. **22**, 529, 1921.

3) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **6**, 248, 1921.

4) A. H. Pfund, Phys. ZS. **10**, 340, 1909.

5) H. Rose, ZS. f. Phys. **6**, 174, 1921. — Die lichtelektrische Leitfähigkeit des Zinnobers ist zuerst von Herrn M. Volmer, ZS. f. Elektrochem. **21**, 113, 1915, gefunden worden. Das war von den Herren Gudden und Pohl in ihrer Arbeit, ZS. f. Phys. **2**, 361, 1920, übersehen worden.

6) B. Gudden und R. Pohl, ZS. für technische Physik **3**, 199, 1922.

7) Phys. ZS. **23**, 419, 1922.

fällt. Diese Feststellung ist deswegen wichtig, weil sich der Einfluß geringer Lichteindringungstiefe in beiden Fällen in verschiedener Weise bemerkbar machen muß.

5. Sollte der Zusammenhang der spektralen Verteilungskurve mit der Lichtabsorption verglichen werden.

§ 2. Das Kristallmaterial. Der Cerussit ($PbCO_3$) kristallisiert rhombisch. Seine Brechungsindizes sind nach einer Bestimmung von Schrauf[1]).

Tabelle 1.

λ	n_α	n_β	n_β
527 mμ	1,8164	2,0919	2,0934
589 „	1,8037	2,0763	2,0780
687 „	1,7915	2,0595	2,0613

Der Brechungsindex des regulären Senarmontits (Sb_2O_3) wurde durch Anheben des mikroskopischen Bildes im Mittel für sichtbares Licht zu $n_\alpha \sim 2,36$ bestimmt.

Die verwandten Kristalle (Cerussit aus Otavi, Südwestafrika, Senarmontit aus Constantine, Algier) waren farblos und durchsichtig; doch niemals vollkommen wasserklar. Fluoreszenz oder Phosphoreszenz trat bei keinem Präparat auf.

Im Dunkeln sind mechanisch gut gereinigte und spaltrißfreie Stücke bis zu mittleren Spannungen Isolatoren. So war z. B. der Strom im Dunkeln bei einer 3 mm dicken Cerussitplatte bis zu 800 Volt angelegter Spannung unmeßbar klein. Bei 1000 Volt betrug er $3 \cdot 10^{-11}$ Ampere/0,21 cm² Kristallfläche, bei noch höheren Spannungen stieg er, wie es von anderen Stoffen her bekannt ist[2]), bedeutend stärker als linear an.

Die Verwendungsdauer der Präparate ist beschränkt. Sobald an einem Stück bei mittleren Feldstärken (1500 Volt/cm) etliche Meßreihen gemacht worden sind, tritt „Überlastung“ ein[3]). Das heißt, das Galvanometer zeigt bei angelegter Spannung im Dunkeln unregelmäßige Stromstöße an; bei Belichtung sind ebenso die Ausschläge unregelmäßig und stark vergrößert. Hohe Spannungen und lange Belichtungszeiten oder große Lichtdichten beschleunigen das Einsetzen dieses Vorganges. Es gelang nicht, die Überlastung zu vermeiden, oder, falls sie eingetreten war, wieder rückgängig zu machen.

---

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 995.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **6**, 248, 1921.

[3]) B. Gudden und R. Pohl, ebenda **2**, 369, 1920.

Die Bearbeitung des Materials geschah mit einem Schleifapparat nach Wülfing[1]). Die Kristalle wurden auf mattierter Glasplatte, die mit feinem Schmirgelpulver bestreut war, zur Form kleiner Kisten geschliffen, und dabei jede einzelne Fläche nach dem Schleifen poliert. Als Unterlage zum Polieren diente eine mit Seide überzogene Glasplatte. Es sei ferner angegeben, daß sich als Poliermittel für den Cerussit am besten geschlämmte Zinnasche in halbfeuchtem Zustand eignet, während beim Senarmontit das Chromoxyd in kurzer Zeit — oft schon nach etwa zehnmaligem Hin- und Herfahren auf der Polierfläche — eine gute Politur gibt. Einige Präparate des Cerussits wurden mit orientierten Flächen versehen: Eine Ebene des Parallelepipeds lag in der Ebene der optischen Achsen, die beiden anderen senkrecht zu den Winkelhalbierenden der optischen Achsen. Es kamen auch natürliche Kristallflächen zur Verwendung, um einen etwaigen Einfluß des Poliermaterials zu erkennen.

§ 3. Die Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung zerfiel in einen optischen und einen elektrischen Teil. Beide sind in zwei Skizzen (Fig. 1 und 2) dargestellt.

Bei allen Messungen wurde der Kristall stets „ausgeleuchtet"[2]), das heißt nach Wegnahme der Spannung kurzgeschlossen und einige Minuten lang mit der bei der Messung verwandten Wellenlänge bestrahlt, um Raumladungen zu beseitigen.

§ 4. Energieproportionalität und Sättigung des beobachteten lichtelektrischen Stromes. Zur Prüfung der Energieproportionalität wurde 1. bei konstanter Belichtungszeit die Lichtenergiedichte (cal/cm^2 sec.), 2. bei konstanter Lichtenergiedichte die Belichtungszeit variiert. Für beide Fälle werde ein Beispiel gegeben:

In Fig. 3 (Senarmontit, $\lambda = 365\,\mathrm{m}\mu$) ist bei einer konstanten Belichtungszeit von $t = 3$ Sekunden die Lichtenergiedichte variiert; in Fig. 6 und 7 die Belichtungszeit bis zu 2 Sekunden bei konstanter Lichtenergiedichte. Auch für die übrigen Wellenlängen besteht beim Senarmontit lineare Abhängigkeit der bewegten Elektrizitätsmengen von Lichtenergiedichte und Belichtungszeit. Das gleiche gilt allgemein beim Cerussit.

Diese Erfüllung der Energieproportionalität spricht dafür, daß es sich beim Cerussit und Senarmontit nur um den primären Elektronenstrom I_p handelt. Zum Beweis dieser Auffassung wurde noch nach der für I_p charakteristischen Sättigung gesucht. Die Resultate von

[1]) E. A. Wülfing, Neues Jahrbuch für Mineralogie 2, 1, 1901.
[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. 3, 124, 1920.

einigen zu diesem Zweck angestellten Versuchen sind in den Stromspannungskurven (Fig. 4, Cerussit, und Fig. 5, Senarmontit) enthalten. Beide lassen deutlich Sättigungscharakter erkennen.

Für Senarmontit sind die der Fig. 5 zugrunde liegenden Einzelmessungen in den Fig. 6 und 7 wiedergegeben. Die Anwendung von

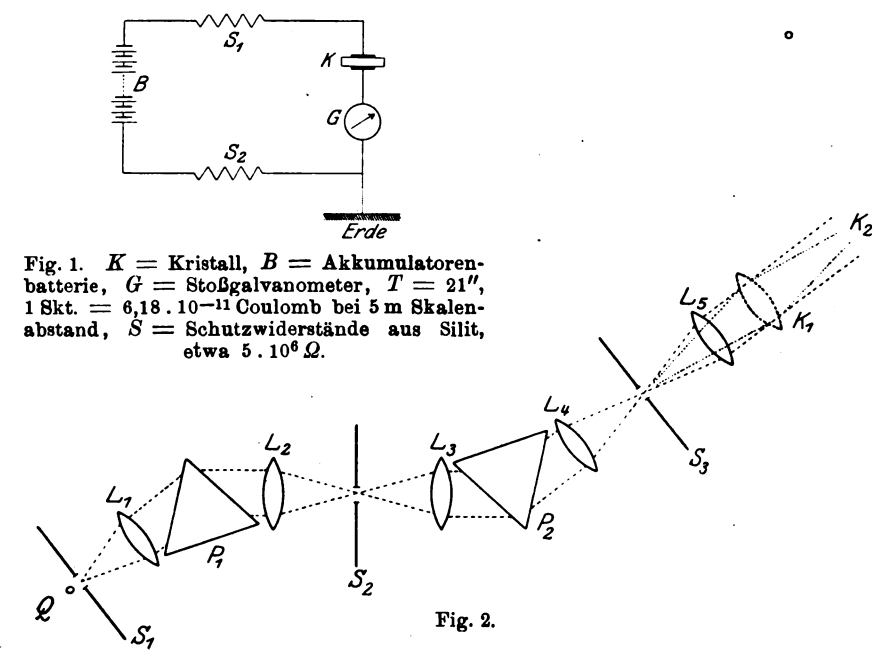


Fig. 1. K = Kristall, B = Akkumulatorenbatterie, G = Stoßgalvanometer, $T = 21''$, 1 Skt. $= 6{,}18 \cdot 10^{-11}$ Coulomb bei 5 m Skalenabstand, S = Schutzwiderstände aus Silit, etwa $5 \cdot 10^{6}\,\Omega$.

Fig. 2.

Q = Hg-Lampe, S_1 = Spalt 1×20 mm, wassergekühlt, S_2, S_3 = Spalte, $L_{1 \dots 5}$ = Quarzlinsen, $f = 20$ cm, $\Phi = 5{,}5$ cm, $P_1 P_2 = 60^0$ Prismen aus Flintglas bzw. Steinsalz, K_1 = Ort des Kristalles und der Thermosäule bei Beobachtung im parallelen Licht, K_2 = desgl. mit konvergentem Licht.

noch höheren Spannungen verbot die Gefahr der auf Seite 3 erwähnten Überlastung.

Nachdem einmal die zeitliche Konstanz des Stromes auch für die höchsten hier verwandten Spannungen festgestellt war, wurde noch ein zweites Verfahren zur Aufnahme von Strom-Spannungskurven angewendet. Dieses bestand darin, bei konstanter Belichtungszeit die Spannung nach jeder Messung möglichst willkürlich zu variieren. Fig. 8 bringt eine solche Aufnahme für $\lambda = 436\,\mathrm{m}\mu$. Auf die Absolutwerte der Sättigungsfeldstärke ist noch kein Gewicht zu legen, da die Kristalle, wie erwähnt, auf Inhomogenitäten hinweisende Trübungen hatten.

Zusammengefaßt, ergeben also die Ausführungen dieses Paragraphen folgendes Resultat: Es handelt sich beim Cerussit und beim

Senarmontit nur um den Primärstrom I_p; die bewegten Elektrizitätsmengen sind der Lichtenergie bei allen Wellenlängen und Spannungen

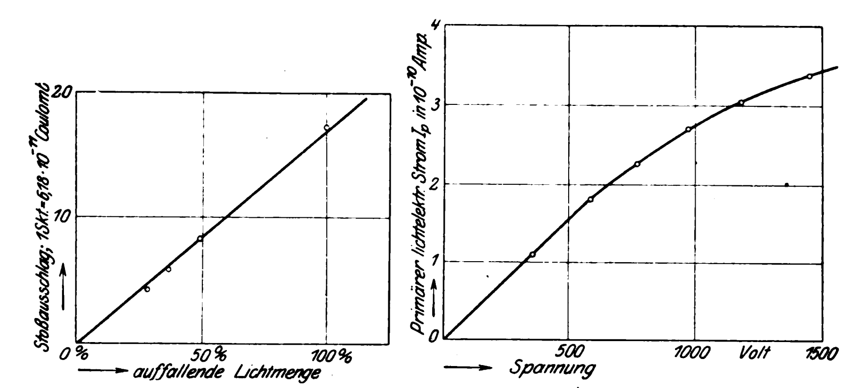


Fig. 3. Senarmontit, $\lambda = 365$ mμ, Querfeld, 1530 Volt, Elektrodenabstand = 5 mm, Belichtungszeit je 3 Sekund., 100 Prozent auffallende Lichtenergie = 140 . 10^{-7} cal auf 0.29 cm² Kristallfläche.

Fig. 4. Cerussit, $\lambda = 436$ mμ, orientiertes Präparat (vgl. Fig. 9), Querfeld, Elektrodenabstand = 0,46 cm, Lichtdichte = 41 . 10^{-7} cal/sec cm², Belichtungszeit = 2 Sekunden.

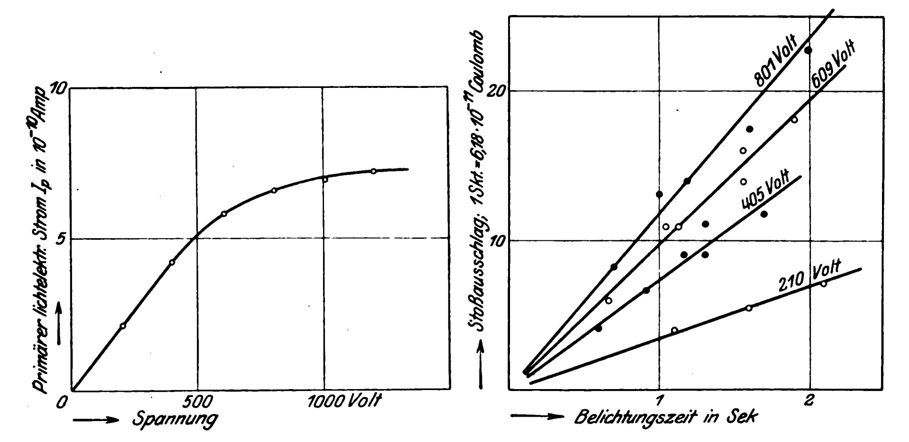


Fig. 5. Senarmontit, $\lambda = 355$ mμ, belichtete Fläche = 0,3 cm², Querfeld, Elektrodenabstand = 0,5 cm, Lichtdichte = 75 . 10^{-7} cal/sec cm², Belichtungszeit = 0,7 Sekunden.

Fig. 6. Senarmontit, $\lambda = 365$ mμ, belichtete Fläche = 0,3 cm², Querfeld, Elektrodenabstand = 0,5 cm, Lichtdichte = 75 . 10^{-7} cal/sec cm².

proportional. — Es ist daher für die folgenden Untersuchungen nicht nötig, mit Sättigungsspannungen zu arbeiten, die wegen der raschen Überlastung der Kristalle ungünstig sind; vielmehr ist es berechtigt,

auch bei niederen Spannungen den Quotienten Coulomb/calj zu bilden. Dieser Quotient, als Funktion der Wellenlänge aufgetragen, ergibt dann die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit.

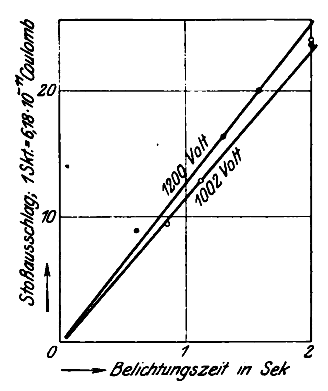


Fig. 7. Senarmontit. Bedingungen wie in Fig. 6.

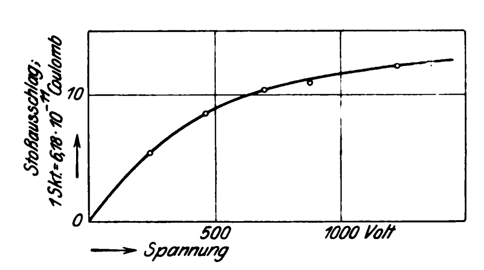


Fig. 8. Senarmontit, $\lambda = 436\ m\mu$, belichtete Fläche $= 0,16\ cm^2$, Querfeld, Elektrodenabstand $= 0,25$ cm, Lichtdichte $= 311 . 10^{-7}$ cal/sec cm², Belichtungszeit $=$ 3 Sekunden.

Damit ist eine Grundlage für die Behandlung der weiteren Aufgabe, der spektralen Abhängigkeit, gewonnen.

§ 5. Die spektrale Verteilung und die Lage der Maxima. Analog den früher untersuchten lichtempfindlichen Stoffen, mineralischen Sulfiden, Diamanten usw.[1]), haben auch der Cerussit und der Senarmontit eine spektrale Verteilung von stark selektivem Charakter; und zwar liegen die Maxima für Cerussit bei $\lambda \sim 280\ m\mu$ und für Senarmontit bei $\lambda \sim 313\ m\mu$.

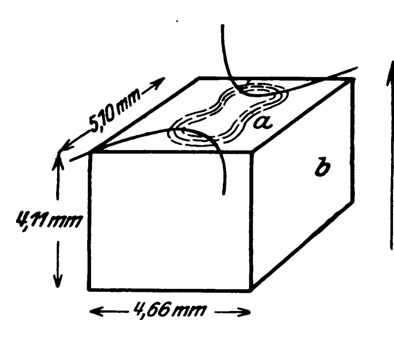


Fig. 9. Cerussit, b = Ebene der optischen Achsen, cd = Richtung der spitzen Bisectrix, b = belichtete Fläche, a und Gegenfläche sind Elektroden.

Im folgenden soll zunächst der Cerussit besprochen und eine Meßreihe mit einigen Einzelheiten wiedergegeben werden.

Der Kristall bestand aus einem orientierten Präparat (siehe Fig. 9). Der kleinste Brechungsindex des Cerussit hat zwar einen Wert $n < 2$ (siehe n_α in der Tabelle 1). Es wurde jedoch mit unpolarisiertem Licht gearbeitet, so daß stets einer der in Betracht kommenden

[1]) Weitere Beispiele u. a. bei W. W. Coblentz, Scient. Pap. Bureau of Standards **15**, 121, 231, 1919.

Brechungsindizes $n > 2$ sein mußte. Die Frage nach dem Einfluß der Orientierung von Kristall- und Lichtvektor ist nicht behandelt worden.

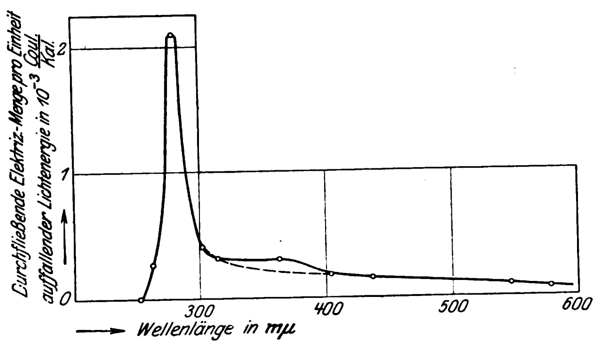


Fig. 10. Cerussit, Querfeld, orientiertes Präparat.

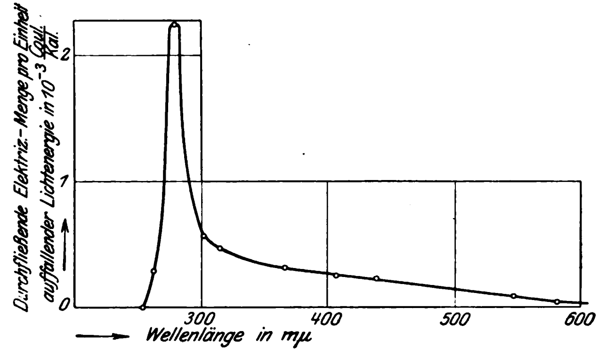


Fig. 11. Cerussit, Querfeld, natürliche Kristallfläche, 800 Volt, Elektrodenabstand = 0,45 cm.

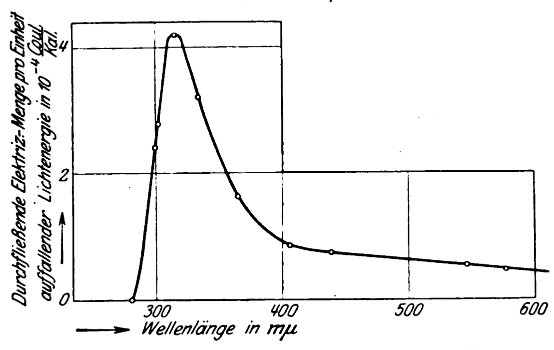


Fig. 12. Senarmontit, 696 Volt, Querfeld, Elektrodenabstand = 0,22 mm.

Die angelegte Spannung betrug 640 Volt; 1 Skt. des Stoßgalvanometers bedeutete $6{,}18 \cdot 10^{-11}$ Coulomb, 1 Skt. Dauerausschlag des Galvanometers an der Thermosäule entsprach einer Lichtenergie

auf der ganzen Kristallfläche von $6{,}9 \cdot 10^{-8}$ cal/sec, gelegentlich auch nur 48 Proz. oder 7,3 Proz. dieses Betrages (Siebblenden!). Die Belichtungszeiten lagen zwischen 0,8 und 3,5 Sekunden ($^1/_{100}{}''$ Stoppuhr). Dem Wert für jede einzelne Wellenlänge liegt eine Gerade zugrunde, wie man sie für Senarmontit in den Fig. 6 und 7 dargestellt findet. — Fig. 10 gibt die Ergebnisse.

In gleicher Weise an einer natürlichen Kristallfläche ausgeführte Messungen ergaben Fig. 11.

Die lichtelektrische Leitfähigkeit des Cerussits hat hiernach, bezogen auf die Einheit auffallender Lichtenergie ein Maximum bei $\lambda \sim 280$ mμ. Man bemerke den langsamen Anstieg im Sichtbaren und im Beginn des Ultravioletten mit der darauf folgenden desto steileren Spitze. Messungen mit Zn-Funkenlicht und Flußspatoptik führten zu dem gleichen Resultat. Bei $\lambda = 186$ mμ rief auch minutenlange Belichtung keinen Effekt mehr hervor.

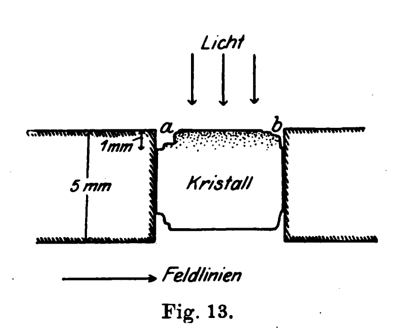


Fig. 13.

Eine ähnliche spektrale Verteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit zeigt der Senarmontit. Doch zeigt — siehe Fig. 12 — die Kurve ein breiteres Maximum bei $\lambda \sim 313$ mμ. Der Abfall nach kurzen Wellenlängen ist in Fig. 11 und 12 gleich steil.

§ 6. **Einfluß der Lichteindringungstiefe auf das Bild der spektralen Verteilung.** Die Messungen an Cerussit und Senarmontit sind im Querfeld ausgeführt worden, d. h. das Licht fiel senkrecht zu den elektrischen Feldlinien ein. Derartige Messungen im Querfeld müssen stets dem Einwand begegnen, daß das Bild der spektralen Verteilung durch schlechte Kontakte des Kristalles in Verbindung mit geringerer Lichteindringungstiefe der kürzeren Wellenlängen entstellt sein könne. Ein übertriebenes Beispiel möge das erläutern.

Die Fig. 13 stelle im Querschnitt einen etwa 5 mm dicken Senarmontitkristall zwischen den beiden Elektrodenbacken dar. Es sei die Annahme gemacht, daß die Kanten a und b an der dem Licht zugewandten Kristallfläche 1 mm tief abgesprungen seien. Dann enthält die schraffierte Kristallschicht nur wenig elektrische Feldlinien. Nun werde $\lambda = 302$ mμ in dieser 1 mm dicken Schicht fast völlig absorbiert; $\lambda = 313$ mμ dagegen nur zu kleinem Bruchteil. Die von

$\lambda = 302\,\mathrm{m}\mu$ ausgelösten Elektronen würden infolgedessen nur in verschwindender Zahl weitertransportiert werden. Dagegen bliebe der Effekt bei $\lambda = 313\,\mathrm{m}\mu$ im wesentlichen trotz der schlechten Kanten erhalten. Ohne den sekundären Einfluß der Kontakte könnte die Ausbeute von $\lambda = 302\,\mathrm{m}\mu$ vielleicht größer sein als die von $\lambda = 313\,m\mu$. Infolge der schlechten Kontakte würde aber wegen der geringen Lichteindringungstiefe die Ausbeute von $\lambda = 302\,\mathrm{m}\mu$ gegenüber $\lambda = 313\,\mathrm{m}\mu$ stark herabgesetzt sein.

Zur Widerlegung dieses Einwandes wurde in einigen Versuchsreihen besonderer Wert auf scharfkantige Elektrodenflächen gelegt; in anderen mit Absicht die Kanten an der dem Licht zugewandten Seite durch Abschleifen stumpf gemacht. Beide Reihen lieferten keinen merklichen Unterschied in den relativen Ausbeuten der beiden Wellenlängen. Es kann also keine Rede davon sein, daß die Kurvenform durch die in Fig. 13 übertrieben angedeutete Fehlerquelle wesentlich beeinflußt ist.

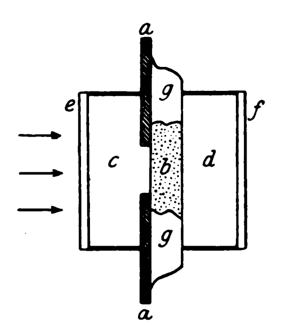


Fig. 14.

a = Bernsteinplatte,
b = Kristall,
c, d = Glycerinelektroden,
e, f = Quarzfenster,
g = Paraffin.

Ist hiermit für die Querfeldbeobachtung die mögliche Fehlerquelle unzureichender Kontakte als unerheblich festgestellt, so bleibt jedoch gegenüber der Querfeldbeobachtung ein zweiter Einwand, den wohl zuerst Pfund 1909 [1]) im Fall des Se ausgesprochen hat. Stark absorbierte Wellenlängen bedingen im Querfeld eine Elektrizitätsleitung in sehr dünner Schicht (mit hoher räumlicher Elektronendichte). Diese Leitung könnte mit Verlusten verknüpft sein, die bei schwach absorbierten Wellenlängen in dicken Schichten wegfallen.

Im Längsfeld fallen diese Unterschiede für die elektrische Leitung weg, zumal wenn man bei dieser durch geeignete Wahl der Lichtintensität die räumlichen Elektronenkonzentrationen in der obersten Schicht für beide Wellen gleich macht.

Es gelang, für Senarmontit die spektrale Verteilung im Längsfeld mit Glycerinelektroden aufzunehmen, wo sicher keine Kontaktunterschiede in bezug auf die beiden Wellenlängen bestehen. Dies geschah technisch in der in Fig. 14 angedeuteten Weise. Notwendig

[1]) A. H. Pfund, l. c. B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. 5, 176, 1921, § 2.

war dabei noch eine Wachsdichtung, um das kapillare Kriechen der Flüssigkeit zwischen Paraffin und Kristall zu verhindern. Auch hier blieb die in Fig. 12 wiedergegebene spektrale Verteilung ohne Abweichung erhalten. Fig. 15 bringt zum Vergleich eine im Längsfeld aufgenommene Kurve der spektralen Verteilung. Damit ist der Beweis geliefert, daß am Senarmontit, genau wie Gudden und Pohl am ZnS gezeigt haben, die spektrale Verteilung nicht durch die Wahl des Beobachtungsverfahrens (ob Längs- oder Querfeld) bestimmt wird.

§ 7. Zusammenhang der spektralen Verteilung mit dem Gang der Absorption. Die besprochenen Messungen beziehen sich auf die Energie des auffallenden Lichtes. Wirksam für die lichtelektrische Leitfähigkeit kann nur absorbiertes Licht sein.

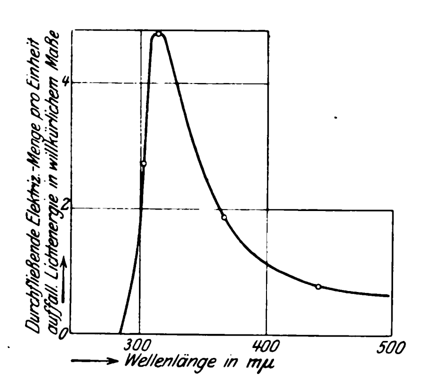


Fig. 15. Senarmontit, Längsfeld, 670 Volt, belichtete Fläche = 0,06 cm².

Der spektrale Gang der Absorption ließ sich nicht quantitativ ermitteln, weil, wie eingangs erwähnt, alle verfügbaren Kristalle Trübungen und Inhomogenitäten aufwiesen. Immerhin ließ sich dreierlei beweisen:

1. Die Maxima der lichtelektrischen Leitfähigkeit im auffallenden Lichte liegen auch beim Cerussit und Senarmontit vor der optischen Absorptionskante. Spektrogramme eines Quarzspektrographen zeigten, daß Cerussit in 0,96 und 2,45 mm Dicke gerade noch $\lambda = 275$ mμ hindurchläßt, während bei 2,15 mm dickem Senarmontit $\lambda = 302$ mμ als kürzeste durchgelassene Wellenlänge zu erkennen war. Die auf der kurzwelligen Seite des Maximums gelegene Wellenlänge 302 mμ geht beim Senarmontit noch durch die ganze 2,15 mm betragende Kristalldicke hindurch. Diese Beobachtung ist von grundsätzlicher Wichtigkeit. Sie zeigt, daß der Abfall keineswegs erst dann einsetzt, wenn die Lichtabsorption metallisch in molekularen Schichten erfolgt.

2. Die Wellenlänge 334 mμ wird nach lichtelektrischer Photometrierung zu weniger als 10 Proz. absorbiert. Bezogen auf absorbierte Lichtenergie verschwindet demnach das Maximum. An seine Stelle tritt ein Anstieg der Ausbeute nach längeren Wellen.

3. Die Steigung dieses Anstiegs zu längeren Wellen und die Absolutwerte der Ausbeute ließen sich noch nicht bestimmen. Nur ist sicher, daß die Ausbeuten nur etwa 0,1 Proz. derjenigen betragen,

die nach dem Quantenäquivalentgesetz zu fordern wären. Dieses Ergebnis war bei der mangelhaften Beschaffenheit des Materials zu erwarten. Denn das Quantenäquivalent wird nach Gudden und Pohl nur an reinen Kristallen erreicht[1]).

§ 8. Zusammenfassung. 1. Cerussit (Bleicarbonat) und Senarmontit (Antimonoxyd) zeigen die lichtelektrische Leitfähigkeit, die nach ihren hohen Brechungsindizes (Cerussit $n_\beta = 2{,}0763$ für $\lambda = 589\,\mathrm{m}\mu$; Senarmontit $n_{\text{weiß}} \sim 2{,}36$) vorauszusagen war.

2. Das Bild der spektralen Verteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit ist für Cerussit und Senarmontit im Bereich von 600 bis 200 mμ aufgenommen worden.

3. Das Maximum der spektralen Verteilung liegt für Cerussit bei $\lambda \sim 280\,\mathrm{m}\mu$, für Senarmontit bei $\lambda \sim 313\,\mathrm{m}\mu$.

4. Bei Senarmontit erlaubt die günstige Lage der Beobachtungspunkte, das grundsätzlich wichtige Resultat festzustellen, daß der Abfall der liehtelektrischen Leitfähigkeit im Gebiete kurzer Wellen bereits bei solchen Wellen einsetzt, die noch durch die ganze Kristalldicke hindurchgehen. Es läßt sich dadurch der Einwand ausschalten, daß der Abfall nur durch geringe Lichteindringungstiefe und schlechte Kontakte vorgetäuscht werde.

5. Die auf absorbierte Lichtenergie bezogenen lichtelektrischen Leitfähigkeiten bleiben erheblich hinter dem Quantenäquivalent zurück, ein Ergebnis, das wegen der starken Trübung der Kristalle vorauszusagen war.

Zum Schlusse danke ich Herrn Professor Dr. R. Pohl und Herrn Privatdozenten Dr. B. Gudden für Anregung und Förderung dieser Arbeit und Herrn Privatdozenten Dr. Rose für eingehende Unterweisung in mineralogischen Fragen.

Göttingen, I. Physik. Institut der Universität, Juli 1922.

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, Phys. ZS. **23**, 417, 1922.

Einfluß der Belichtung auf die Dielektrizitätskonstante eines ZnSCu-α-Phosphors[1].

Von **Richard Wilde** in Göttingen.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1923.)

§ 1. Aufgabe. Der ZnSCu-α-Phosphor zeigt, wie Gudden und Pohl[2]) gefunden haben, bei Belichtung eine erhebliche Zunahme seiner Dielektrizitätskonstanten. Dieser Effekt ist an die Anwesenheit der Cu-Atome gebunden, die nur in einer Konzentration von unter 10^{-4} vorhanden sind. Er entsteht also nicht durch eine Polarisationserhöhung aller Moleküle. Vielmehr handelt es sich um große Verschiebungswege der Elektronen innerhalb der wenigen die Cu-Atome umgebenden Molekülgruppen oder „Zentren“.

Die Molthansche Dissertation[3]) konnte diese Auffassung dadurch experimentell stützen, daß sie für die Größe des Effektes eine Abhängigkeit von der Frequenz des zur Messung benutzten Wechselfeldes nachgewiesen hat. D. h. die Elektronen brauchen infolge von Widerständen eine meßbare Zeit, um sich längs ihrer Verschiebungswege zu bewegen. Die Größe der Zentren, die Molthan unter einfachen Annahmen berechnete, stehen in Einklang mit dem, was man durch Lenards Untersuchungen über Phosphoreszenzzentren weiß. Diese Ergebnisse sprachen für einen Zusammenhang des Effekts mit der Phosphoreszenz, den Gudden und Pohl[2]) noch als nicht erwiesen betrachtet hatten.

Zur weiteren Aufklärung dieses Zusammenhanges ist mir die Aufgabe gestellt worden: 1. Die Temperaturabhängigkeit des Effektes zu untersuchen. 2. Den Parallelismus des Effektes mit der Phosphoreszenz weiter zu verfolgen.

§ 2. Versuchsanordnung. Für den optischen Teil der Versuchsanordnung sind zwei Monochromatoren benutzt worden. Nr. 1 mit einfacher, Nr. 2 mit zweifacher spektraler Zerlegung. Das Schema des zweiten findet sich in Fig. 1.

Der elektrische Teil der Versuchsanordnung zerfällt in zwei Teile: 1. die elektrischen Schwingungskreise, 2. den Meßkondensator und Vergleichskondensator.

---

[1]) Gekürzte Göttinger Dissertation.
[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **1**, 365, 1920.
[3]) W. Molthan, ZS. f. Phys. **4**, 262; **5**, 284, 1921.



Es waren zwei ungedämpfte Schwingungskreise mit Elektronenröhren ($\lambda = 200 - 2000$ m, Anodenspannung 120 Volt).

Es wurde auf angenäherte Gleichheit beider Frequenzen n_1 und n_2 eingestellt und der Differenzton in einem mit den Schwingungskreisen 1 und 2 lose gekoppelten aperiodischen Detektorkreis abgehört. Durch

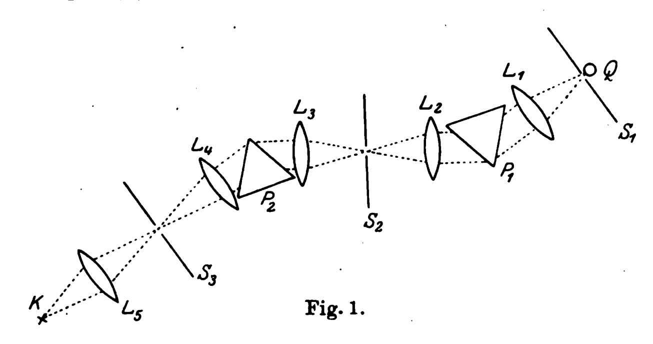


Fig. 1.

Q = Hg-Lampe für 220 Volt. S_1 = 2 mm breiter, wassergekühlter Spalt. $P_1 P_2$ = 60^0 Flintglasprismen von 60 mm brechender Kante und 75 mm Seitenlänge. $L_{1 \ldots 5}$ = Quarzlinsen, f = 20 cm, Φ = 5,5 cm. $S_2 S_3$ = 2 mm weite Spalte. K = abwechselnd Meßkondensator C_m (s. Fig. 2) oder Thermosäule. 1 mm Ausschlag = $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ cal/sec auf 1 cm² Phosphoroberfläche.

geeignete Kopplung beider Kreise erfolgte das Aussetzen des Differenztones, und auf dies Aussetzen des Differenztones wurde bei den Messungen eingestellt. Parallel zu dem Drehkondensator des einen Kreises lag der Meßkondensator C_m und der Vergleichskondensator C_v.

Der Meßkondensator war so gebaut, daß er im Bild einer Spektrallinie untergebracht werden konnte (Fig. 2). Er bestand aus zwei Messingstreifen von 35 mm Länge, 5 mm Breite und 0,5 mm Dicke, die auf Glimmer aufgeschraubt waren. Zwischen den Messingstreifen griffen zwei sehr dünne Messingstreifen kammförmig derart ineinander, daß etwa 0,3 mm breite Zwischenräume blieben, die durch Glimmerstreifen aufrecht erhalten wurden. Der feinkristalline ZnSCu-α-Phosphor wurde mit leichtem Druck in die Zwischenräume eingepreßt.

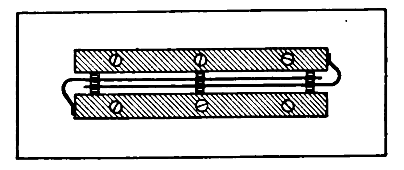


Fig. 2.

Für Beobachtungen bei tiefen Temperaturen wurde er mit einer Messingröhre umgeben, die in CO_2-Schnee eingebettet war, bei höherer Temperatur befand er sich in einem mit Quarzfenstern verschlossenen elektrischen Ofen.

Die Kapazitätserhöhung des Meßkondensators bei Belichtung wurde ausgeglichen durch eine Kapazitätsverkleinerung des parallelgeschalteten Vergleichskondensators C_v. Der Vergleichskondensator bestand aus zwei parallelen Kreisplatten von 1,52 cm Durchmesser und 1,7 mm Dicke. Der Abstand der Platten war mikrometrisch verstellbar. Die Kapazität des Vergleichskondensators wurde nach der von Kirchhoff[1]) angegebenen Formel berechnet. Sie konnte zwischen 1 und 7 cm verändert werden.

Die Kapazität des Meßkondensators mit Luft als Dielektrikum betrug 0,206 cm. Die Dielektrizitätskonstante ε_x des ZnSCu-α-Phosphors wurde durch Vergleich mit verschiedenen Pulvern gleicher Korngröße und bekannter Dielektrizitätskonstante ermittelt. Tabelle 1 vereinigt die Messungen, aus denen ε_x mit graphischer Interpolation entnommen wurde. Sie betrug $\varepsilon = 7{,}25$ in Übereinstimmung mit dem Werte $\varepsilon = 7{,}2$ von Gudden und Pohl.

Tabelle 1.

Material (Pulver)	Hat die bekannte Dielektrizitätskonstante ε	Erhöht die Kapazität des Meßkondensators um cm
Bernstein	2,8	0,6
Quarz	4,5	1,0
Gips	5,2	1,06
Steinsalz	5,6	1,2
Flußspat	6,8	1,5
Zinksulfid	ε_x	1,6
Kalkspat	8,25	1,8

§ 3. Temperaturabhängigkeit des Effektes für verschiedene Wellenlängen des Wechselfeldes. Die Messungen erstrecken sich über einen Bereich von — 70 bis 360° C. Sie sind mit dem Monochromator 1 ausgeführt worden, und zwar mit $\lambda_{Hg} = 436\ m\mu$ als erregendem Licht. Es wurde der Gleichgewichtswert beobachtet, der sich bei konstanter Energie des erregenden Lichtes von $5{,}5 \cdot 10^{-5}$ cal/sec cm² nach etwa einer Minute eingestellt hatte. Die Messungen sind bei drei verschiedenen Frequenzen des Wechselfeldes ausgeführt ($\lambda_W = 600$, 900 und 2000 m) worden. Die Resultate gibt die Fig. 3.

Alle drei Meßreihen zeigen ein Maximum des Effektes bei etwa 140°. Innerhalb der Fehlergrenze ist die Lage des Maximums von der Frequenz des Wechselfeldes unabhängig.

[1]) Kohlrausch, Praktische Physik, 13. Aufl., S. 609, 1921.

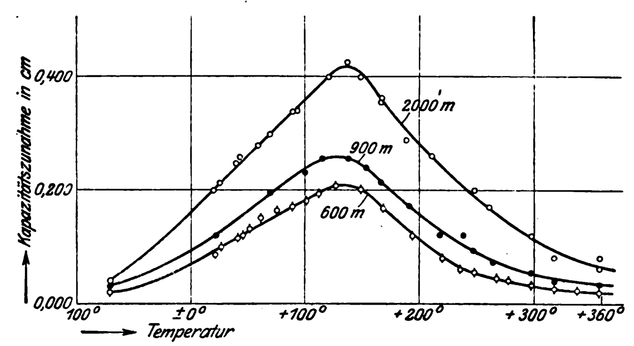


Fig. 3. $\lambda = 436$ mμ; Lichtenergiedichte $= 55 \cdot 10^{-6}$ cal/sec cm². Die Meterzahlen bedeuten Wellenlänge des Meßwechselstromes.

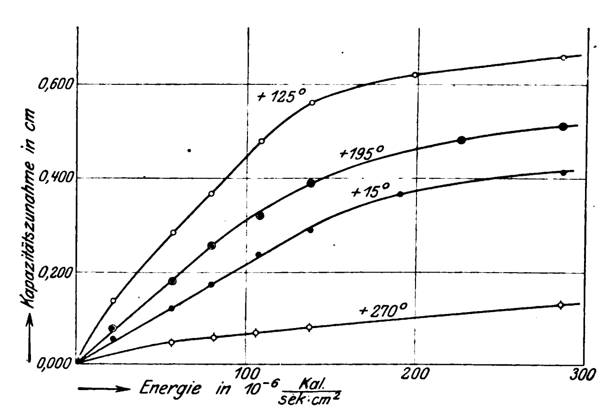


Fig. 4. $\lambda = 436$ mμ.

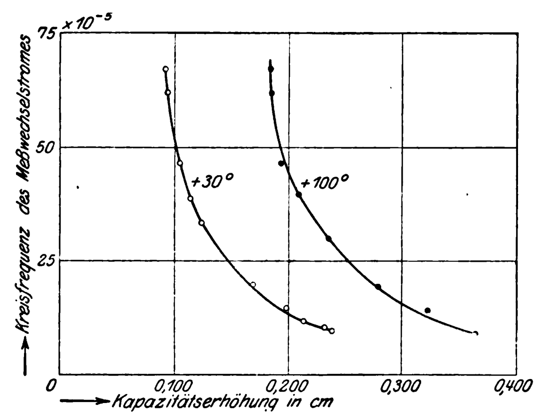


Fig. 5. $\lambda = 436$ mμ; Lichtenergiedichte $= 66 \cdot 10^{-6}$ cal/sec cm².

Diese Messungen haben zunächst nur qualitativen Wert. Man muß den Einwand machen, daß der Phosphor bei verschiedenen Temperaturen von der „Vollerregung" verschieden weit entfernt war. Bekanntlich erfordert die Vollerregung bei steigender Temperatur immer größere Lichtenergie. Um den Einfluß mangelnder Vollerregung abzuschätzen, sind für einige Temperaturen die Effekt-Energiekurven mit dem Monochromator 2 möglichst bis zur Vollerregung durchgeführt. Die Resultate sind in Fig. 4 angegeben.

Es zeigt sich beim Vergleich der einzelnen Kurven, daß auch hier bei möglichster Vollerregung ein deutliches Maximum erhalten bleibt.

§ 4. **Abhängigkeit des Effektes von der Frequenz des Wechselfeldes für verschiedene Temperaturen.** An zweiter Stelle wurden in Wiederholung der Molthanschen Messungen die Abhängigkeit des Effektes von der Frequenz des benutzten Wechselfeldes untersucht, und zwar zu dem Zweck, aus diesen Messungen einen Rückschluß auf den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in den Zentren zu ziehen. Fig. 5 gibt die Ergebnisse.

Molthan hatte gefunden, daß der Effekt mit steigender Frequenz abnimmt. Meine Messungen zeigen, daß der Frequenzeinfluß mit steigender Temperatur abnimmt, d. h. bei 100^0 kleiner ist als bei 30^0.

Molthan hatte diese Frequenzabhängigkeit durch die Annahme dargestellt, daß sich die Elektronen in kugelförmigen Zentren bewegen, die in ein isolierendes Mittel eingebettet sind. Diese Annahme war zulässig, da die Leitfähigkeit der ganzen Zn Cu-Phosphormasse im Licht[1]) um Zehnerpotenzen geringer ist als die Leitfähigkeiten im inneren der belichteten Zentren, wie sie Molthan ermittelte. Molthan hat eine von K. W. Wagner[2]) herrührende Formel benutzt, nach der die Zunahme der Kapazität des Meßkondensators proportional ist zu

$$\sum_n \frac{3 p_n C}{1 + \omega^2 Z^2}. \tag{1}$$

Es bedeutet:

$\omega =$ Kreisfrequenz des Wechselfeldes,

$$p = \frac{\text{Gesamtvolumen der leitenden Zentren}}{\text{Gesamtvolumen der Grundmasse und leitenden Zentren}},$$

$$Z = \frac{3\varepsilon}{4\pi c^2 K} \qquad c = 3 \,.\, 10^{10} \text{ cm sec},$$

$\varepsilon =$ die Dielektrizitätskonstante,

$K =$ die Leitfähigkeit der Zentren im elektromagnetischen Maße.

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 181, 1920.
[2]) K. W. Wagner, Archiv für Elektrotechnik **2**, 371, 1914.

Die Formel (1) gibt einen Hinweis, wie unser in Fig. 5 gegebenes Resultat zu deuten ist, nach dem bei höheren Temperaturen der Effekt auch bei hohen Meßfrequenzen hohe Werte behält.

Die Frequenz des Wechselfeldes geht in die Formel (1) nur in dem Produkt $\omega^2 Z^2$ ein. Also muß Z für verschiedene Temperaturen verschiedene Werte haben. Das kann nur an einer Temperaturabhängigkeit von ε oder K liegen. Da ε, die Dielektrizitätskonstante, erfahrungsgemäß praktisch von der Temperatur unabhängig ist, bleibt als einzige Deutung der Fig. 5 eine Zunahme der Leitfähigkeit K mit steigender Temperatur.

Die somit aus Fig. 5 erschlossene Zunahme der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur gibt uns eine Erklärung für den Anstieg des Effektes von — 70° bis zum Maximum. Daß sich der Anstieg trotz der zweifellos anzunehmenden weiteren Zunahme der Leitfähigkeit auch über 140° hinaus nicht fortsetzt, muß auf eine Abnahme der Größe p in Formel (1) zurückgeführt werden. Diese Abnahme bedeutet, daß Zahl und Größe der den Effekt hervorrufenden Zentren bei weiterer Temperaturerhöhung abnimmt [1]). Eine solche Abnahme von Zahl und Größe der Zentren hat Lenard bekanntlich in seinen Phosphoreszenzuntersuchungen nachgewiesen. Der Zusammenhang von Effekt und Phosphoreszenz erhält hier eine über die Molthansche Arbeit hinausgehende Stütze, und das war die Veranlassung, als nächste Aufgabe den Parallelismus beider Effekte weiter zu verfolgen.

§ 5. Parallele des Effektes zur Phosphoreszenz. Nach Tomascheks [2]) Untersuchungen erstreckt sich das Dauerleuchten des ZnSCu-α-Phosphors von der Temperatur unter — 180 bis + 210°. Bei 210° ist bei Tomaschek der obere Momentanzustand (OMZ) erreicht, bei dem hier untersuchten Phosphor wurde der obere Momentanzustand erst bei 235° festgestellt. Aus Fig. 3 folgt demnach, daß der Effekt einerseits bei tiefer Temperatur noch mitten im Gebiet des Dauerleuchtens verschwindet und andererseits sich bei hoher Temperatur bis weit in den oberen Momentanzustand hinein verfolgen läßt. Bis + 360° war der Effekt noch meßbar. Gleichzeitig war auch noch das Momentanleuchten zu sehen.

Die „Anklingung" [3]) eines Phosphors erfolgt in unendlich dünner Schicht nach einem Exponentialgesetz der Form

$$L = (1 - e^{-bt}),$$

[1]) Die spektrale Verteilung müßte im oberen Momentanzustand eine andere sein, als im Temperaturgebiet des Dauerleuchtens, falls auch die m-Zentren an dem Effekt beteiligt sind.

[2]) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65, 189, 1921.

[3]) P. Lenard, Ber. Heidelb. Akad. 1914, Abh. 13, S. 56.

wenn L die Lichtsumme und t die Belichtungszeit bedeutet. In dicken Schichten, wie hier verwendet, ist das Gesetz verwickelter. Auf jeden Fall aber steigt die Anklingungsgeschwindigkeit mit

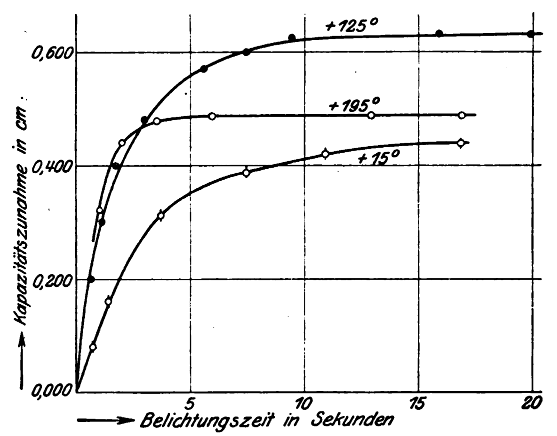


Fig. 6. $\lambda = 436$ mμ; Lichtenergiedichte $= 278 \cdot 10^{-6}$ cal/sec cm^2. Wellenlänge des Meßwechselstromes = 600 m.

wachsender Temperatur. Raschem Anklingen entspricht rasches Abklingen. Im oberen Momentanzustand entzieht sich die Abklingungszeit der Messung. Fluoreszenz tritt an die Stelle von Phosphoreszenz.

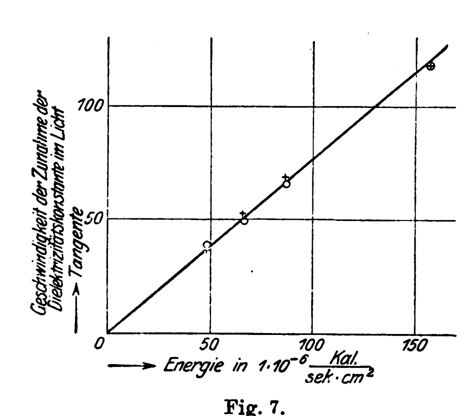


Fig. 7.
$\lambda = 436$ mμ; o Tangente graphisch, + desgl. rechnerisch ermittelt. Wellenlänge des Meßwechselstromes = 600 m.

Der zeitliche Anstieg unseres Effektes erfolgt analog. Vergleiche die Zahlen der Fig. 6. Die Messungen sind unter Benutzung einer Stoppuhr (Ablesegenauigkeit $= 1/_{100}''$) gewonnen. Fig. 6 zeigt, daß in der Tat auch der Effekt nach Art eines Exponentialgesetzes ansteigt, und zwar um so steiler, je höher die Temperatur ist. Im Gebiete des oberen Momentanzustandes war es nicht mehr möglich, den zeitlichen Anstieg zu verfolgen. Er scheint hier gerade so momentan einzusetzen wie die Phosphoreszenz.

Bei der Phosphoreszenz ist der zeitliche Anstieg der Lichtsumme beim Belichtungsbeginn der Intensität des erregenden Lichtes pro-

portional, falls die Schichten unendlich dünn sind. In dickeren Schichten bleibt das in erster Näherung erhalten[1]). Dementsprechend findet man für die Zunahme der Dielektrizitätskonstanten im Licht das Entsprechende: die Geschwindigkeit, mit der der Effekt sich ausbildet, ist der erregenden Intensität proportional. Das folgt aus den Zahlen der Fig. 7. Sie sind in der Weise gewonnen, daß die der Fig. 6 entsprechenden Kurven bei konstanter Temperatur von 25° bei vier verschiedenen Lichtenergiedichten aufgenommen worden sind. Die Tangenten sind sowohl graphisch wie mit einer empirischen Formel bestimmt worden.

§ 6. Der in dieser Arbeit näher ausgeführte Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten im Licht und der Phosphoreszenz hat für die Theorie der letzteren Bedeutung. Wir verweisen in dieser Richtung auf eine kurze Notiz der Herren Gudden und Pohl[2]). Wir erwähnen auch, daß demnächst eine weitere Arbeit zeigen wird, wie man mit Hilfe des hier beschriebenen Effektes die spektrale Verteilung der Tilgung des ZnSCu-α-Phosphors auf elektrischem Wege messen kann.

Zusammenfassung.

1. Die Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten des ZnSCu-α-Phosphors durch Belichtung zeigt ihren größten Wert bei 140° C. Bei tiefer Temperatur wird sie bei etwa — 100° unmeßbar, bei hoher oberhalb von 360°.

2. Der Effekt verschwindet demnach bei tiefer Temperatur noch mitten im Gebiet des Dauerleuchtens, bei hoher erst innerhalb des oberen Momentanzustandes.

3. Mit steigender Temperatur wächst die Verschieblichkeit der Elektronen innerhalb der vom Licht leitend gemachten Zentren.

4. Das zeitliche Anklingen des Effektes geht bei allen Temperaturen dem der Phosphoreszenz parallel.

5. Der zeitliche Anstieg des Effektes ist im Anfang der Belichtung der Lichtenergie proportional.

Zum Schluß danke ich Herrn Professor Dr. R. Pohl und Herrn Privatdozenten Dr. B. Gudden herzlich für die Anregung und Förderung dieser Untersuchung.

Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ., September 1922.

---

1) P. Lenard, l. c.

2) B. Gudden u. R. Pohl, Ann. d. Phys. (4) 68, 154, 1922.

Über Brechungsindizes und Absorptionskonstanten des Diamanten zwischen 644 und 226 mμ[1]).

Von **Fritz Peter** in Göttingen.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1923.)

§ 1. Aufgaben. Gudden und Pohl[2]) haben 1920 gefunden, daß reine Diamantkristalle eine erhebliche lichtelektrische Leitfähigkeit besitzen. Es war zunächst nur möglich, die spektrale Verteilung dieser Erscheinung auf die Einheit auffallender Lichtenergie zu beziehen. Zur Umrechnung auf absorbierte Lichtenergie fehlten die erforderlichen Angaben über Brechungsindex und Absorptionskonstante. Der Brechungsindex war nach Messungen von Schrauf[3]), Walter[4]), Wülfing[5]) und Martens[6]) nur zwischen 670 und 313 mμ bekannt. Absorptionskonstanten sind unseres Wissens überhaupt noch nicht veröffentlicht worden.

Diamantkristalle, die für Wellenlängen unter 300 mμ noch durchlässig sind, scheinen selten zu sein. Wenigstens zeigten von über 30 Steinen, die hier im Institut untersucht worden sind, nur zwei diese Eigenschaft. Von diesen absorbierte der eine die Linie 232 mμ schon sehr stark und fing bei dieser Wellenlänge an zu fluoreszieren. Der andere Kristall war bis zur Wellenlänge 224 mμ durchlässig und zeigte ab 226 mμ den Beginn einer schwachen Fluoreszenz[7]). Auf diesen Diamanten beziehen sich die nachfolgenden Messungen.

I. Der Brechungsindex.

§ 2. Meßverfahren. Der Diamant hatte die in Figur 1 skizzierte Gestalt. Die Flächen a und c waren nahezu parallel. Die Höhe der brechenden Kante C betrug nur 1 mm. Die Flächen b und c

---

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 123, 1920; ZS. f. techn. Phys. **3**, 199, 1922.

[3]) Schrauf, Wied. Ann. **22**, 424—429, 1884.

[4]) B. Walter, Wied. Ann. **42**, 504—510, 1891.

[5]) E. A. Wülfing, Tschermaks Mitteil. **15**, 162, 1895.

[6]) Martens, Ann. d. Phys. **8**, 463—465, 1902.

[7]) Über Diamanten, deren Absorptionsgrenze so weit im Ultravioletten liegt, ist uns nur eine Angabe von Miller (Miller, Phil. Trans. **152**, 861—887, 1862) bekannt. Nach einer von ihm veröffentlichten Photographie des Silberfunkenspektrums scheint ein von ihm untersuchter Stein bis $\lambda = 223$ mμ durchlässig zu sein. Doch lassen sich die Linien wegen ihrer Unschärfe schwer identifizieren. Absorptionsstreifen bei langen Wellen, wie sie B. Walter beobachtet hat, wurden nicht gefunden.



waren nicht hinreichend eben. Als Prisma war nur das zwischen den beiden Pfeilen gelegene Stück des Keiles brauchbar. Für dieses wurde der Prismenwinkel mit einem Fuessschen Spektrometer zu 26° 50′ 30″ ermittelt.

Es handelt sich um Beobachtungen im Ultravioletten. Der Ablenkungswinkel α (Fig. 2) kann entweder visuell mit fluoreszierendem Okular oder photographisch bestimmt werden. Für das fluoreszierende

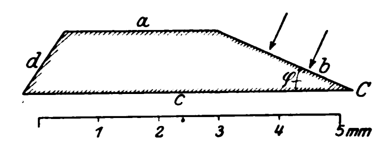


Fig. 1. Diamantprisma, $\varphi = 26^0\,50'\,30''$.
Kante C ist 1 mm hoch.

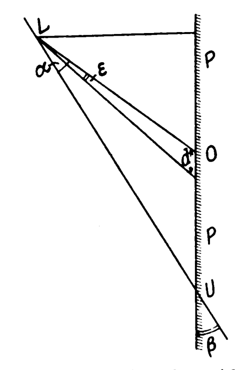


Fig. 2. Der senkrechte Abstand der Linse L von der Platte P wird im Text mit r bezeichnet.

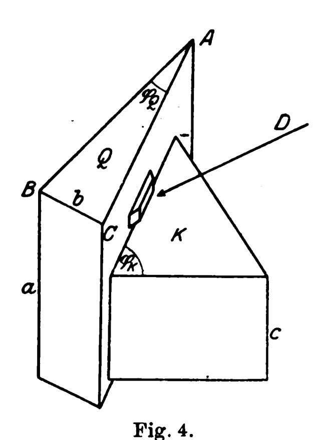


Fig. 4.

Q = Quarzprisma, $\varphi_Q = 25^0\,4'\,0''$.
a = 20 mm, optische Achse $\parallel b \perp AC$.
K = Kalkspatprisma, $\varphi_K = 51^0 12' 40''$.
c = 10 mm, optische Achse $\parallel c$.
D = Diamant.

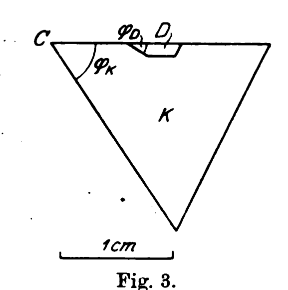


Fig. 3.

D = Diamantprisma, $\varphi_D = 26^0\,50'\,30''$.
K = Kalkspatprisma, $\varphi_K = 51^0\,12'\,40''$.
Kante C ist 10 mm hoch. Die optische Achse steht senkrecht zur Zeichenebene.

Okular reichte die Lichtstärke nicht aus. Es kam nur die photographische Platte P in Frage. Für diese muß der Neigungswinkel β und der senkrechte Abstand r bekannt sein, um den Ablenkungswinkel α aus dem Abstand der Spektrallinie O vom Durchstoßpunkt U des unabgelenkten Strahles auszurechnen.

Eine geometrische Ausmessung von β und r ist nicht einfach mit der erforderlichen Genauigkeit zu erhalten. Es ist zweckmäßig, β und r oder zwei andere sie ersetzende Apparatkonstanten auf optischem Wege zu ermitteln. Das läßt sich an sich schon erreichen, wenn man für drei Wellenlängen des sichtbaren Spektrums den Brechungsindex den vorliegenden Messungen der Literatur entnimmt. Dieser Weg wird von uns in der Tat später zur Kontrolle benutzt (§ 4). Zunächst schien es richtiger, die beiden Apparatkonstanten nicht mit Hilfe bekannter Brechungsindizes aus dem Sichtbaren, sondern mit Hilfe der sehr genau bekannten Brechungsindizes des Kalkspats im Ultravioletten zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurde, wie das Fig. 3 mit Angaben über Winkel und Kristallorientierung zeigt, das Diamant- und ein Kalkspatprisma mit parallelen Einfallsflächen übereinandergestellt. Die Bestimmung der beiden Apparatkonstanten aus den Linien des Kalkspatspektrums ist dann sehr einfach, falls der Einfallswinkel genau bekannt ist. Der Einfallswinkel ist am besten mit senkrechter Inzidenz und Autokollimation zu messen. Leider tritt aber bei senkrechter Inzidenz an der zweiten Fläche des Diamantprismas Totalreflexion auf.

Um trotzdem nicht auf den Vorteil der Autokollimation verzichten zu müssen, wurde, wie das Fig. 4 zeigt, den beiden Prismen noch ein drittes aus Quarz vorgeschaltet. Die mechanische Verbindung erfolgte mit Klebewachs, die optische mit Wasser. Man findet dann auf der Platte P die Überlagerung zweier Spektra. Das eine rührt von dem in Reihe geschalteten Diamant- und Quarzprisma her, das andere von den in Reihe geschalteten Prismen aus Kalkspat und Quarz. Man trennt die beiden Einzelspektra leicht durch Ausblenden entweder des Diamant- oder des Kalkspatprismas bei gleichzeitiger Parallelverschiebung der photographischen Platte.

Zur Technik der Versuche sei im einzelnen noch folgendes bemerkt: Als Lichtquelle diente der Cd-Funke, mit Resonanzinduktor betrieben. Die Zahlenangaben über den Spektrographen findet man in Fig. 5. Die Platten waren orthochromatisch. Um das ultraviolette neben dem sichtbaren nicht überzuexponieren, wurde das sichtbare Spektrum nach Einschaltung eines Glasfilters länger belichtet. Beim Kalkspat wurde nur der ordentliche Strahl benutzt, der außerordentliche konnte abgeblendet werden. Die photographische Platte konnte wegen der geringen Öffnung des Strahlenbündels so schräg gestellt werden, daß das ganze entworfene Spektrum scharf erschien.

Bei der Auswertung der Photogramme wurde nicht der Abstand OU der einzelnen Spektrallinien (Fig. 2) vom Durchstoßpunkt zugrunde

gelegt, da der unabgelenkte, über die Prismen hinweggehende Strahl nicht mit auf die Platte fiel. Statt dessen wurde mit einem Komparator der Abstand d von dem Bilde der Spektrallinie 275 mμ gemessen, das durch die in Reihe geschalteten Kalkspat- und Quarz-

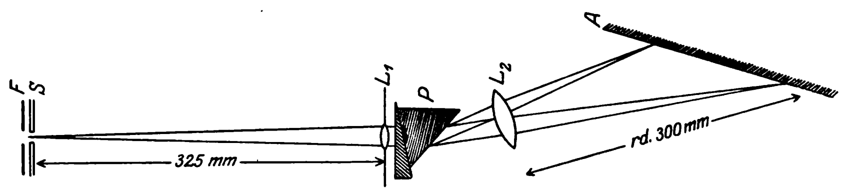


Fig. 5. F = Funkenstrecke. S = Spalt. L_1 = Flußspatlinse, $\Phi = 8$ mm, $f_{580\,m\mu} = 340$ mm, $f_{226\,m\mu} = 310$ mm. P = Prismen. L = Quarzlinse, $\Phi = 50$ mm, $f_{580\,m\mu} = 300$ mm, $f_{226\,m\mu} = 265$ mm. A = photographische Platte.

prismen erzeugt war. Das Bild dieser Linie ist in Fig. 2 mit O bezeichnet.

Als Apparatkonstanten wurden nicht β und r in Fig. 2, sondern zwei andere, a und b berechnet. Ihre Bedeutung ergibt sich aus den folgenden Gleichungen in Verbindung mit Fig. 2.

$$\operatorname{tg}\varepsilon = \frac{d\sin^2(\alpha+\beta)}{r + d\sin(\alpha+\beta)\cos(\alpha+\beta)} = \frac{d\,\dfrac{\sin^2(\alpha+\beta)}{r}}{1 + d\,\dfrac{\sin(\alpha+\beta)\cos(\alpha+\beta)}{r}}$$

$$\operatorname{tg}\varepsilon = \frac{a\,.\,d}{1 + b\,.\,d} \tag{1}$$

Ihr Zahlenwert war $a = 0{,}02686$ und $b = -\,0{,}02153$, wenn d in Zentimetern gezählt wurde.

§ 3. Messungen des Brechungsindex. Tabelle 1 gibt die bekannten Brechungsindizes, die gemessenen Linienabstände d und die zugehörigen Winkel α. Die Ablenkungswinkel α für das Kalkspatprisma sind in Spalte 4 aus dem Brechungsindex, in Spalte 7 aus der Formel (1) berechnet. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Wie Tabelle 3 zeigt, stimmen die Brechungsindizes vom langwelligen Gebiet bis zu etwa $\lambda = 300$ mμ mit den von Martens gemessenen bzw. seiner Interpolationsformel entnommenen Werten hinreichend überein.

§ 4. Kontrollmessungen von n nach einem zweiten Verfahren. Trotzdem schien es erwünscht, die Genauigkeit der Messungen für $\lambda < 300$ mμ durch eine Kontrolle zu prüfen. Wie bereits oben, § 2, angegeben, lassen sich die beiden Apparatkonstanten noch nach



Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
λ	Brechungsindex		Ablenkungswinkel $\alpha_\varkappa$ Kalkspat	$d_\varkappa$ Kalkspat	d_x Diamant	Ablenkungswinkel		Brechungsindex Diamant
						$\alpha_\varkappa$ Kalkspat	α_x Diamant	
mμ	Quarz	Kalkspat		cm	cm	aus Formel 1 berechnet		
533,8	1,5468	1,6628	25° 10′ 30″	− 3,409	− 2,599	25° 11′ 10″	26° 15′ 10″	2,4257
480,0	1,5501	1,6658	25° 30′ 0″	− 3,157	− 2,412	25° 30′ 20″	26° 30′ 30″	2,4372
467,8	1,5509	1,6700	25° 35′ 10″	− 3,086	− 2,349	25° 35′ 0″	26° 35′ 50″	2,4410
441,6	1,5530	1,6742	25° 50′ 30″	− 2,914	− 2,242	25° 51′ 10″	26° 44′ 40″	2,4478
361,1	1,5635	1,6932	26° 57′ 10″	− 2,095	− 1,644	26° 57′ 10″	27° 35′ 30″	2,4852
346,7	1,5662	1,6983	27° 15′ 30″	− 1,874	− 1,482	27° 15′ 10″	27° 49′ 30″	2,4952
340,4	1,5674	1,7008	27° 25′ 0″	− 1,766	− 1,404	27° 25′ 0″	27° 56′ 20″	2,5000
298,1	1,5782	1,7232	28° 50′ 50″	− 0,805	− 0,714	28° 51′ 50″	28° 57′ 20″	2,5428
288,1	1,5817	1,7301	29° 17′ 20″	− 0,492	− 0,494	29° 17′ 30″	29° 17′ 0″	2,5567
283,7	1,5833	1,7344	29° 35′ 50″	− 0,341	− 0,386	29° 35′ 50″	29° 26′ 50″	2,5633
274,9	1,5875	1,7415	30° 2′ 10″	0	− 0,153	30° 2′ 10″	29° 48′ 0″	2,5785
257,3	1,5962	1,7604	31° 20′ 20″	+ 0,837	+ 0,421	31° 20′ 40″	30° 41′ 20″	2,6144
232,9	1,6128	1,7993	34° 13′ 20″	+ 2,580	+ 1,582	34° 13′ 40″	32° 33′ 30″	2,6882
231,3	1,6140	1,8023	34° 28′ 30″	+ 2,730	+ 1,687	34° 29′ 0″	32° 43′ 50″	2,6947
228,8	1,6155	1,8076	34° 55′ 10″	+ 2,975	+ 1,849	34° 55′ 10″	33° 0′ 0″	2,7042
226,5	1,6179	1,8131	35° 22′ 0″	+ 3,218	+ 2,013	35° 21′ 40″	33° 16′ 20″	2,7150

einer zweiten Methode bestimmen, nämlich mit dem Diamant allein, also ohne Quarz und Kalkspatprisma, falls im Gebiet längerer Wellen mindestens drei Brechungsindizes des Diamanten gut bekannt sind. Um von dem Fehler zweier einzelner Brechungsindizes n frei zu werden, habe ich aus sämtlichen zwischen 288 mμ und 534 mμ von Martens gefundenen und von mir bestätigten Brechungsindizes die Konstanten a und b berechnet, und zwar entspricht diesmal die Linie $\lambda = 288$ mμ der in Fig. 2 mit O bezeichneten Nullinie. Die so gewonnenen Werte $a = 0{,}022733$, $b = -0{,}02265$ erlauben dann die Ablenkungswinkel zwischen $\lambda = 534$ mμ und $\lambda = 288$ mμ mit der aus Spalte 4 in Tabelle 2 ersichtlichen Genauigkeit darzustellen. Für $\lambda < 288$ mμ führen sie dann zu den gesuchten Brechungsindizes, die sich in Spalte 5 finden.

Um den Einfallswinkel zu bestimmen, war unter dem Prisma eine kleine Glasplatte befestigt, welche senkrecht zum Strahlengang gestellt werden konnte. Die Messung des Winkels zwischen Glasplatte und vorderer Prismenfläche gab den Einfallswinkel. Um einfache Linien zu erhalten, mußte der Diamant so stark abgeblendet werden, daß der sichtbare Teil des Spektrums durch Beugung unscharf wurde.

§ 5. Diskussion der Fehlerquellen. 1. Die Prismenwinkel sind beim Quarz und Diamant auf $\pm 5''$ sicher, beim Kalkspatprisma (wegen des schlechteren Schliffes) auf $\pm 10''$. Dadurch würde der Brechungsindex im Sichtbaren um $\pm 0{,}00025$, im äußersten Ultraviolett um

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8
λ mμ	Von Martens gemessene u. von mir bestätigte Brechungsindizes (Tab. 3)	d cm	Ablenkungswinkel α berechnet		Brechungsindex		Δ
			aus dem Brechungsindex der Spalte 2	nach Formel 1	nach Methode II aus Tab. 1	nach Methode I	
534	2,4253	— 3,206	44° 6′ 30″	44° 6′ 50″			
480,0	2,4371	— 2,898	44° 27′ 10″	44° 27′ 0″			
467,8	2,4407	— 2,794	44° 33′ 30″	44° 33′ 0″			
441,3	2,4478	— 2,626	44° 45′ 50″	44° 45′ 50″			
361,1	2,4854	— 1,689	45° 52′ 10″	45° 52′ 0″			
346,7	2,4954	— 1,448	46° 9′ 40″	46° 9′ 50″			
340,4	2,5004	— 1,329	46° 18′ 30″	46° 18′ 30″			
298,1	2,5429	— 0,316	47° 34′ 0″	47° 33′ 20″			
288,1	2,5569	0	47° 59′ 20″	47° 59′ 20″			
274,8		+ 0,495		48° 37′ 20″	2,5784	2,5786	— 2
257,3		+ 1,295		49° 42′ 0″	2,6144	2,6145	— 1
232,9		+ 2,860		51° 57′ 10″	2,6881	2,6881	0
232,2		+ 2,919		52° 3′ 40″	2,6917		
231,3		+ 2,988		52° 9′ 10″	2,6949	2,6947	+ 2
228,8		+ 3,199		52° 27′ 0″	2,7046	2,7047	— 1
226,5		+ 3,405		52° 46′ 20″	2,7150	2,7151	— 1

$\pm$ 0,00035 unsicher. Da aber durch direkte Kontrollmessung mit dem Spektrometer die Ablenkungswinkel im sichtbaren Teil des Spektrums auf $\pm 5''$ bestimmt wurden, blieb der Brechungsindex für lange Wellen um $\pm$ 0,0001, für kurze um $\pm$ 0,0002 unsicher.

2. Der Einfallswinkel, d. h. die senkrechte Inzidenz, konnte um $\pm 10''$ fehlerhaft sein. Dies entspricht einer Unsicherheit im Brechungsindex von $\pm$ 0,0001.

3. Da nur ein enges Strahlenbündel in unmittelbarer Nähe der optischen Achse der Linse benutzt wurde, war der Einfluß der chromatischen Abweichung wesentlich kleiner als die vorigen Fehler.

4. Die Unsicherheit der Komparatorausmessung betrug $\pm$ 0,01 mm, entsprechend einem Fehler von etwa 0,00002 des Brechungsindex, kam also gegen die anderen Fehlerquellen nicht in Betracht.

5. Ebenso waren die Fehler in der Justierung der Prismen viel zu klein, um das Resultat beeinflussen zu können.

Beim zweiten Meßverfahren in § 4 traten alle Fehler der Apparatur hinter denen zurück, die aus der Unsicherheit der als bekannt angenommenen Werte des Brechungsindex für längere Wellen stammen. Denn wenn diese um $\pm$ 0,0001 unsicher sind, so könnten im ungünstigsten Fall die Brechungsindizes im äußersten Ultraviolett um $\pm$ 0,0005 unsicher sein.

Bei der ersten Methode beträgt der Fehler im ungünstigsten Fall $\pm$ 0,0003. Die Unsicherheit ist größer als bei der üblichen Methode des symmetrischen Strahlengangs mit Minimalablenkung. Minimalablenkung war aber für das Diamant- und Kalkspatprisma nicht gleichzeitig zu erreichen, denn sie erfolgt für $\lambda = 300$ mμ bei einem Einfallswinkel von 36° für Diamant, bei 48° bei Kalkspat. Der wirkliche Einfallswinkel wurde durch Wahl des Quarz-Prismenwinkels zu etwa 42° gemacht.

§ 6. Temperatureinfluß. Es wurde versucht, eine Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur im Intervall von 10 bis 30° C nachzuweisen; es war jedoch kein Einfluß zu bemerken, der die Fehlergrenzen überschritten hätte.

Tabelle 3 zeigt die Brechungsindizes, die sich aus fünf völlig voneinander unabhängigen Justierungen ergaben neben den schon früher bestimmten Werten.

§ 7. Die Dispersionsformel. Für das Gebiet zwischen $\lambda = 700$ und 313 mμ hat Martens eine Dispersionsformel angegeben. Sie ist von der Form

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2},$$

wo $m = 1{,}8755$, $m' = 3{,}7905$, $\lambda_1 = 124{,}56$ mμ ist. Sie erweist sich nach den jetzt vorliegenden Messungen bis etwa $\lambda = 280$ mμ gültig (vgl. Tabelle 3). Für kürzere Wellenlängen liefert sie wesentlich zu kleine Werte. Mit einer Formel von der Form

$$n^2 - 1 = \frac{\varepsilon \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2}$$

läßt sich der Brechungsindex erst recht nicht im ganzen Intervall darstellen. Dagegen läßt er sich natürlich durch eine Formel mit vier Konstanten, z. B.:

$$n^2 - 1 = \frac{\varepsilon_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{\varepsilon_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2},$$

wiedergeben.

Die Konstanten nehmen folgende Werte an:

$$\varepsilon_1 = 0{,}3306, \quad \varepsilon_2 = 4{,}3356, \quad \lambda_1 = 175 \text{ m}\mu, \quad \lambda_2 = 106 \text{ m}\mu.$$

Zur genaueren Bestimmung von λ_1 und λ_2 reicht die experimentelle Genauigkeit nicht aus. Es wird nach dieser Formel $n_\infty^2 = 5{,}6662$, nach. der Martensschen $n_\infty^2 = 5{,}6660$. Tabelle 3 gibt die berechneten Werte neben dem Mittel aus meinen Messungen und den früher bestimmten Werten. Der Formel zugrunde gelegt wurden die Brechungsindizes für

$$\lambda = 643, \quad \lambda = 361, \quad \lambda = 275 \quad \text{und} \quad \lambda = 226 \text{ m}\mu.$$

Tabelle 3. Brechungsindex des Diamanten.

λ mμ	Schrauf	Walter 16°	Wülfing	Martens gemessen 14°	Martens nach Interpolationsformel	Peter gemessen	Peter nach Interpolationsformel
760 A	—	2,40245	2,4024	—	2,4022	—	2,4022
670,79 Li	2,40845	—	—	—	2,4086	—	2,4086
656,29 Hα	—	2,41000	2,4103	—	2,4099	—	2,4099
643,85 Cd	—	—	—	2,4109	2,4111	2,4111	2,4111
589 Na	2,41723	2,41734	2,4175	2,4172	2,4173	—	{2,4172 2,4173
578 Hg	—	—	—	—	2,4188	2,4186	{2,4186 2,4189
546,08 Hg	—	—	—	—	2,4237	2,4233	2,4237
535,05 Tl	2,42549	—	—	—	2,4255	—	2,4255
537,90 } 533,81 } Cd	—	—	—	,4253	2,4253	2,4254	{2,4250 2,4257
508,58 Cd	—	—	—	2,4308	2,4308	2,4306	2,4305
491,6 Hg	—	—	—	—	2,4343	2,4340	2,4342
486,14 Hβ	—	2,43589	2,4354	—	2,4356	—	2,4355
479,99 Cd	—	—	—	2,4370	2,4371	2,4371	2,4370
467,82 Cd	—	—	—	2,4410	2,4403	2,4408	2,4402
441,30 Cd	—	—	—	2,4478	2,4482	2,4478	2,4482
435,84 Hg	—	—	—	—	2,4501	2,4499	2,4499
407,80 Hg	—	—	—	—	2,4609	2,4609	2,4604
404,7 Hg	—	—	—	—	2,4622	2,4626	2,4621
361,1 Cd	—	—	—	2,4853	2,4855	2,4854	2,4853
346,7 Cd	—	—	—	2,4951	2,4956	2,4954	2,4952
340,4 Cd	—	—	—	2,5008	2,5004	2,5004	2,5001
326 Cd	—	—	—	2,5130	2,5132	—	2,5125
313 Cd	—	—	—	2,5254	2,5254	—	2,5255
298,07 Cd	—	—	—	—	2,5432	2,5429	2,5432
288,08 Cd	—	—	—	—	2,5569	2,5569	2,5571
283,69 Cd	—	—	—	—	2,5634	2,5633	2,5635
274,84 Cd	—	—	—	—	2,5780	2,5786	2,5786
257,30 Cd	—	—	—	—	2,6126	2,6145	2,6147
232,938 Cd	—	—	—	—	—	2,6881	2,6883
232,125 Cd	—	—	—	—	—	2,6917	2,6915
231,288 Cd	—	—	—	—	—	2,6950	2,6948
228,812 Cd	—	—	—	—	—	2,7047	2,7049
226,504 Cd	—	—	—	—	—	2,7151	2,7151

II. Die Absorptionskonstante.

§ 8. **Meßverfahren.** Zur Messung der Absorptionskonstanten diente derselbe Kristall. Das Licht durchsetzte ihn senkrecht zu seinen parallelen Flächen *ac* in Fig. 1.

Die Apparatur bestand aus einem Monochromator mit doppelter Zerlegung und einem Photometer. Zur Absorptionsmessung befand sich in der Ebene des Spektrallinienbildes ein Blechschirm, der in einer Nut so verschoben werden konnte, daß an den Ort des Spaltbildes abwechselnd zwei Öffnungen gebracht werden konnten. Hinter

der einen war der Diamant befestigt. Die andere war frei. Das durchgehende Licht fiel auf die lichtelektrische Photometerzelle. Je nach der Wellenlänge wurde als Metall der Zelle KNa-Legierung oder Cd benutzt. Für rotes Licht $\lambda > 600\,\mathrm{m}\mu$ trat an Stelle der Photozelle ein Thermoelement mit Galvanometer. Mit Siebblenden wurde erreicht, daß die zu vergleichenden Lichtstärken von ähnlicher Intensität waren, so daß der lichtelektrische Strom der auffallenden Lichtmenge proportional war. Die Ströme der Photometerzellen wurden mit einem Zweifadenelektrometer und einer $^1/_{100}{}''$-Stoppuhr gemessen. Im Bedarfsfalle wurden, z. B. bei $\lambda = 313\,\mathrm{m}\mu$, Differenzfilter zur Ausschaltung störenden Nebenlichtes benutzt. Das Photometer vergleicht die durchgelassene mit der einfallenden Energie. Um daraus die durch die Formel $J = J_0\, e^{-\mu d}$ definierte Absorptionskonstante μ zu berechnen, muß man die mehrfache Reflexion im Kristall berücksichtigen, und zwar im allgemeinen bis zur dritten Reflexion, falls die beim Einfall als erste gezählt wird. Für das Reflexionsvermögen r kann dabei einfach die Fresnelsche Formel benutzt werden, da der Absorptionskoeffizient $n\varkappa$ in keinem Fall größer als 10^{-3} wird. Man erhält, wenn die einfallende Energie Eins ist und die durchgelassene Lichtmenge mit S bezeichnet wird:

$$S = e^{-\mu d}(1 - r)^2(1 + r^2 e^{-2\mu d}). \qquad (2)$$

§ 9. Messungen. Bei den Messungen wurden abwechselnd die Lichtenergien gemessen, die durch die vom Diamant bedeckte und durch die freie Öffnung hindurchgehen. Dann wurde der Diamant abgehoben und die freien Öffnungen unter sich verglichen. Das

Tabelle 4. Lichtelektrische Einzelmessungen zum Vergleich der Lichtstärken, die durch die vom Diamant bedeckte Öffnung 1 und die freie Öffnung 2 gehen.

1	2	3										4	5	6	7
λ mμ	Öffnung	Aufladezeiten für 10 Skalenteile im Licht										Mittel	Desgl. im Dunkeln	Den Spalten 4 u. 5 entsprechende Zahlen nach Abheben des Diamanten	
436	1	2,83	2,70	2,80	2,78	2,77	2,78	2,78	2,82	2,89	2,79	2,79	143	3,16	159
	2	3,06	3,04	2,98	3,02	3,07	3,04	3,03	3,10	3,07	3,12	3,05		3,09	
405	1	1,92	1,90	1,92	1,80	1,84	1,79	1,80	1,78	1,76	1,79	1,83	208	2,36	207
	2	2,28	2,12	2,08	2,16	2,09	2,08	2,07	2,07	2,10	2,10	2,11		2,41	
313	1	2,30	2,36	2,41	2,43	2,33	2,41	2,39	2,31	2,38	2,37	2,37	119,3	2,57	127,0
	2	2,64	2,66	2,66	2,61	2,61	2,60	2,59	2,60	2,58	2,62	1,62		2,61	
		Elektrometerskalenteile in 3 Sekunden im Licht													
226	1	18,2	17,4	17,3	18,1	18,8	—	—	—	—	—	17,99	0,41	18,50	0,40
	2	16,2	16,7	16,3	16,1	16,2	—	—	—	—	—	16,30		17,12	

Tabelle 5. Prozente durchgelassenen Lichts.

λ	226	231/32	257	275	313	365	405	436	546	> 600
Mittel aus 10 bzw. 5 Messungen	$13{,}0_7$	$31{,}0_8$	62,0	63,0	65,2	67,4	69,0	69,7	70,5	71,1
	$13{,}8_9$	$32{,}3_8$	61,3	63,2	66,2	68,0	67,6	69,1	68,7	70,9
	$13{,}5_4$	$31{,}5_1$	62,8	63,5	64,5	68,9	69,6	69,2	69,7	70,1
	$13{,}7_4$	$31{,}9_9$	60,2	63,5	65,0	68,7	68,5	69,4	71,9	69,8
	$14{,}2_6$	$30{,}6_2$	61,0	62,7	66,4	67,5	68,4	67,9	71,7	71,1
Mittel aus 50 bzw. 25 Messungen	13,70	31,53	$62{,}5_7$	$63{,}1_2$	$65{,}7_2$	$68{,}1_0$	$68{,}6_2$	69,1	70,5	70,6

war notwendig, weil jede der beiden Öffnungen aus zwei aneinandergrenzenden kreisrunden Löchern von 0,8 mm Durchmesser bestand und die durch die Öffnungen durchtretende Lichtenergie von der Orientierung des Blechschirmes zum Strahlengang abhing, die von Wellenlänge zu Wellenlänge nicht genau die gleiche war. Die Tabelle 4 gibt als Beispiel je zehn bzw. fünf aufeinanderfolgende Einzelmessungen. Je fünf solcher Gruppen zu zehn bzw. fünf Messungen sind dann in Tabelle 5 zusammengestellt und das Gesamtmittel aus diesen 50 bzw. 25 Einzelmessungen bestimmt. Aus diesen Zahlen, die das Verhältnis der auffallenden zur durchtretenden Lichtenergie darstellen, ist dann nach Formel (2) die Tabelle 6 berechnet. Die vorletzte Spalte gibt die gesuchten Absorptionskonstanten μ, die dann in Fig. 6 graphisch dargestellt sind.

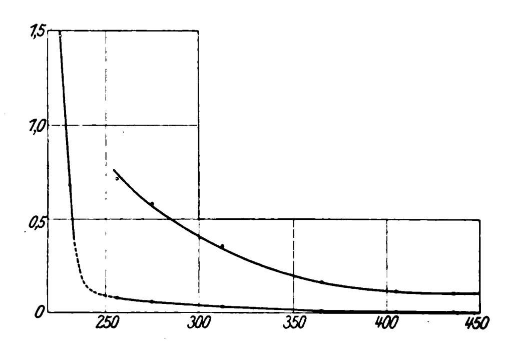


Fig. 6. Absorptionskonstanten vom Diamant; $I = I_0 e^{-\mu d}$; μ bei der unteren Kurve in mm^{-1}, bei der oberen in cm^{-1}.

§ 10. Meßgenauigkeit. In Spalte 6 der Tabelle 6 sind die wahrscheinlichen Fehler der Messungen angegeben.

Der Verlauf der Absorptionskurve macht es unwahrscheinlich, daß der im Roten gemessene Wert $e^{-\mu d} = 0{,}997$ noch auf Rechnung wirklicher Absorption zu setzen ist. Er stellt wahrscheinlich eine Zerstreuung von etwa 3 Prom. dar, also gerade den Betrag der Fehlergrenzen. Auf jeden Fall kann man der Messung im Roten

Tabelle 6.

λ $m\mu$	n	$\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2=r$	$(1-r)^2(1+r)^2$ berechnet	$S=e^{-\mu d}.(1-r)^2 / (1+e^{-2\mu d}r^2)$ gemessen	Wahrscheinliche Fehler	$e^{-\mu d}$	μ $\frac{1}{mm}$
> 600	2,410	0,1707	0,708	0,706	± 0,003	0,997	0,003
546 Hg	2,423	0,1728	0,705	0,705	± 0,004	1,000	0,000
436 Hg	2,450	0,1766	0,699	0,691	± 0,002	0,989	0,011
405 Hg	2,462	0,1783	0,697	0,687	± 0,004	0,988	0,012
365 Hg	2,484	0,1814	0,692	0,681	± 0,002	0,984	0,016
313 Hg	2,525	0,1872	0,684	0,657	± 0,002	0,964	0,036
275 Cd	2,578	0,1945	0,673	0,631	± 0,001	0,942	0,059
257 Cd	2,614	0,1994	0,667	0,616	± 0,003	0,930	0,072
231/32 Cd	2,695	0,2104	0,651	0,3153	± 0,0018	0,501	0,678
226 Cd	2,715	0,2130	0,647	0,1370	± 0,0011	0,222	1,477

$d = 1{,}02$ mm

entnehmen, daß für die Zerstreuung des Lichtes kein größerer Betrag abzusetzen ist.

Zusammenfassung.

1. Der Brechungsindex wurde vom sichtbaren Gebiet bis zur Absorptionskante bei $\lambda = 224\,m\mu$ gemessen und in diesem Bereich durch eine vierkonstantige Formel dargestellt.

2. Die Absorptionskonstante wurde von $\lambda = 226\,m\mu$ bis $\lambda = 546\,m\mu$ gemessen.

Göttingen, I. Physikalisches Institut d. Universität, März 1923.

Der Ionenaustausch am Dielektrikum I. Die Elektrodenfunktion der Gläser.

Von **Karl Horovitz** in Wien.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1923.)

I. Allgemeine Betrachtungen.

Vorbemerkung. In dieser und den folgenden Mitteilungen sollen die Vorgänge an der Oberfläche verschiedener Dielektrika in wässerigen Lösungen untersucht werden. Je nach der Struktur des Dielektrikums müssen die Erscheinungen verschieden sein: Dielektrika, die nur wenige oder keine Ionen enthalten, werden ein anderes Verhalten zeigen als Dielektrika, die aus Ionen aufgebaut sind; in diesem Falle ist die Art, die Zahl und die Bindung der Ionen maßgebend.

Zur Klärung der Vorgänge an der Phasengrenze, aus denen man umgekehrt wieder auf den Aufbau des Dielektrikums wird schließen können, eignet sich vor allem die Untersuchung der Adsorptionserscheinungen und der elektrischen Phasengrenzkräfte. Wir haben beide Wege eingeschlagen; in dieser Mitteilung aber bedienen wir uns der zweiten Methode und wollen im besonderen über die EMK berichten, die an der Grenze Glas—wässerige Lösung auftreten.

Dabei nennen wir die Eigenschaft eines Dielektrikums, bei Änderung der Ionenkonzentrationen der Lösung eine Änderung der EMK zu zeigen, wie die betreffende metallische Elektrode, kurz eine Elektrodenfunktion des Dielektrikums.

Bisherige Untersuchungen. Da wir in dieser Mitteilung die Potentialdifferenzen an der Grenze Glas—wässerige Lösung behandeln werden, wollen wir nur die Arbeiten besprechen, die für die Theorie dieses Gebietes von Wichtigkeit sind. Die hier zu beobachtenden Erscheinungen sind zum ersten Male, von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus, von Haber und Klemensiewicz untersucht worden[1]). Dabei ging Haber im wesentlichen von der Vorstellung aus, daß das Glas „ein neutraler Isolator ist, der nur durch das gelöste Wasser Leitvermögen gewinnt". Eine derartige feste Wasser-

[1]) Siehe F. Haber und Z. Klemensiewicz, Über elektrische Phasengrenzkräfte. ZS. f. phys. Chem. 67, 385—431, 1909, dort auch Literatur über frühere Arbeiten.



phase, deren H-Ionenkonzentration konstant ist, muß sich gegen H-Ionenkonzentrationsänderungen in einer umgebenden Lösung so verhalten, wie eine Wasserstoffelektrode von geändertem Lösungsdruck. Es folgt dies ohne weiters aus der Theorie der festen Elektrolyte, wie sie im Anschluß an Nernst insbesondere von Haber[1]) entwickelt wurde. Es ist also die Änderung der Potentialdifferenz an der Phasengrenze beim Übergang alkalisch–sauer $= -RT\ln\frac{c_{HS}}{c_{HA}}$, wo c_{HA} die Wasserstoffionenkonzentration in alkalischer und c_{HS} in saurer Lösung bedeuten[1]), gleich der EMK einer Säurealkalikette.

Diese Anschauung hat Haber durch Versuche an Thüringer Glas überprüft und bestätigt gefunden. Allerdings fanden sich bei Verwendung von NaOH kleinere Werte als bei Verwendung von KOH. Doch wird diesem Unterschied keine besondere Bedeutung zugeschrieben. Bei anderen Gläsern, so bei Glas 397''' und schwer schmelzbarem Jenaer Glas, fanden sich nur kleinere Werte, als die nach der Theorie der Säure-Alkaliketten berechneten, doch betont Haber, daß man bei Glas immer den bilogarithmischen Gang (s. Fig. 4 der vorliegenden Abhandlung) findet; „möglicherweise hänge es auch von dem spezifischen Verhalten des benutzten Elektrolyten zum Glase und der Beschaffenheit des Glases ab", ob man den vollen Wert der Säure-Alkalikette erhält.

Außer dieser speziellen Theorie hat Haber in der zitierten Abhandlung eine Theorie für den Fall entwickelt, daß die H-Ionenkonzentration der Glasphase nicht konstant ist, sondern nur das Produkt [H].[OH]. Unter dieser Voraussetzung (wobei keine Diffusionspotentiale berücksichtigt sind) erhält man eine Verkleinerung der Differenzwerte der Gesamtkraft, und zwar ist diese durch die Anwesenheit von dissoziierter Säure bzw. Lauge in der Glasphase bedingt; der bilogarithmische Gang ist erhalten. Schließlich kann man auch noch

---

[1]) Ann. d. Phys. **26**, 947, 1908. — Man kann sich dies nach Haber folgendermaßen klarmachen. Eine Kette $\underset{E_1}{M \mid} \underset{\text{fest}}{MS} \underset{E_2}{\mid} \underset{\text{ges. gelöst}}{MS} \underset{E_3}{\mid} M$, wo M das Metall und S das Anion bezeichnet, gibt die Gesamtkraft $E = 0$, da ein Stromdurchgang keine Änderung bewirken kann. Diese Gesamtkraft E setzt sich aber zusammen aus E_1, E_2 und E_3. Davon ist E_1 isotherm konstant, E_3 isotherm variabel, $= -RT\lg c_M + K$ also $E_2 = E_3 - E_1 = -RT\lg C_M + K'$. Die Phasengrenzkraft eines Salzes gegen die Lösung ist also ganz ebenso definiert, wie die der betreffenden Metallelektrode gegen die Lösung, nur die Integrationskonstante K' ist an Stelle von K getreten; in der Nernstschen Ausdrucksweise: der Lösungsdruck ist geändert. Wird speziell an Stelle von M H gesetzt, so erhalten wir den im Text zitierten Ausdruck für die Änderung der Potentialdifferenz der H-Elektrode bei einer Änderung der H-Ionenkonzentration durch den Übergang alkalisch-sauer.

die Beweglichkeiten in der zweiten Phase, also Diffusionspotentiale, berücksichtigen, man kann dann starke Abweichungen vom bilogarithmischen Gang, Maxima und Minima, erhalten und kann auch aus den Versuchen eine Überführungszahl in der festen Phase bestimmen [1]).

Die erste Habersche Theorie wurde neuerdings von Freundlich und Rona [2]) überprüft und bestätigt gefunden. Bei den Gläsern, die sie verwendeten, erhielten sie stets den Gang einer Wasserstoffelektrode, andere Ionen in der Lösung waren nur so weit von Bedeutung, als sie die H-Ionenkonzentration änderten [3]).

Danach scheint es also, als ob an einer Glasoberfläche in wässeriger Lösung eine Wasserschicht festhafte und die Ionen des Glases selbst ohne Einfluß seien.

Nun hatte ich bei der Durchführung von Adsorptionsversuchen mit Radioelementen [4]) bemerkt, daß die verschiedenen Radioelemente auch in stark saurer Lösung verschieden stark am Glase adsorbiert werden. Die nähere Untersuchung zeigte, daß von Polonium bis zu 60 Proz. vom Glase adsorbiert werden, von ThB und ThC 1 Proz. bzw. 3 Proz. Die adsorbierte Menge war auch teilweise von der verwendeten Glasart abhängig und war im allgemeinen bei schwer angreifbarem Glas größer als bei gewöhnlichem, leicht angreifbarem Glas. Man könnte nun denken, daß die stark adsorbierten Ionen in der Wandschicht angereichert werden. Dann wäre auch zu erwarten, daß man ähnliche Erscheinungen bei Verwendung von Paraffin an Stelle von Glas finden würde, da bei Paraffin nach den Versuchen von Borelius [5]) wohl ebenfalls eine Wandschicht anzunehmen ist. Es zeigte sich aber, daß an Paraffin unter denselben Bedingungen wie früher am Glas höchstens 5 Proz. Polonium und keine nachweisbaren Mengen von ThB und ThC adsorbiert wurden [6]).

---

[1]) Wir werden bei der Diskussion der Versuche noch ausführlicher auf diese theoretischen Erwägungen zu sprechen kommen, im übrigen sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

[2]) Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. 1920, S. 397.

[3]) Anm. bei der Korrektur: Inzwischen ist im Dezemberheft des Journ. Am. Chem. Soc. (vol. 44, p. 2860) eine Abhandlung von W. S. Hughes über Potentialdifferenzen an der Grenze Glas—wässerige Lösung erschienen, in der dieser Forscher ebenfalls findet, daß Lösungen, die gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen, das gleiche Potential haben, auch das gleiche Potential am Glase geben, gleichgültig welche Ionenart (bis zu Konzentrationen von 0,1 n) vorhanden ist.

[4]) Horovitz und Paneth, Wien. Ber. **123**, [2a], 1819, 1914.

[5]) Ann. d. Phys. **50**, 447—471, 1916.

[6]) Über diese Versuche werde ich demnächst ausführlich berichten.

Aus diesen Versuchen haben wir geschlossen, daß die Adsorption der Radioelemente an Gläsern vorwiegend eine Austauschadsorption sei und daß das verschiedenartige Verhalten der Ra-Elemente sowohl untereinander als auch verschiedenen Gläsern gegenüber auf eine verschieden starke Bindung an das Kristallgitter des Glases schließen lasse. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so werden nicht allein Ionen der Ra-Elemente, sondern auch andere Ionen von Glas adsorbiert werden. Dafür scheinen auch Versuche von Elissafoff zu sprechen [1]), die auf eine Adsorption von Kupfer am Glase schließen lassen. Auch die sogenannten oligodynamischen Wirkungen an Glasoberflächen, wie sie von Falta und anderen beschrieben worden sind [2]), weisen auf eine derartige Adsorption von verschiedenen Schwermetallen hin.

Man kann nun daran denken, einerseits diesen Austausch elektromotorisch, durch Messung der Phasengrenzkraft, zu verfolgen, andererseits bei schwer angreifbaren Gläsern eine elektromotorische Wirksamkeit der Glasionen selbst zu finden.

Wir gingen dabei von folgender Erwägung aus. Bei einem leicht angreifbaren Glase kann sich vielleicht wegen der relativ hohen Löslichkeit eine Quellschicht ausbilden, die so, wie dies Haber erläutert hat, als H-Elektrode elektromotorisch wirksam ist. Anders bei den schwer angreifbaren Gläsern. Bei diesen werden nur wenige Alkaliionen herausgelöst werden können und an ihre Stelle wird, wenn es sich um eine Austauschadsorption handelt, ein H-Ion oder ein anderes Ion aus der Lösung treten. Diese Adsorption wird um so stärker sein, je stärker die H-Ionenkonzentration in der Lösung und je stärker die Affinität der Kationen in der Lösung zu den Anionen des Glases ist. Bei großer Ionenkonzentration in der Lösung wird die Adsorption am Glase einer Sättigung zustreben [3]). Die am Glas adsorbierten H-Ionen (oder anderen Kationen) werden gegen die Lösung eine EMK zeigen, so wie die Kationen eines festen Elektrolyten. Sie werden wie eine H-Elektrode (bzw. M-Elektrode) wirken, deren Lösungsdruck von der Konzentration in der festen Phase abhängig ist. Da diese feste Phase eine Adsorptionsphase ist, so wird ihre Konzentration von der Konzentration in der Lösung abhängig sein. Der Gang einer derartigen H-Elektrode wird daher von dem theoretisch berechneten (einer H-Elektrode mit konstantem Lösungsdruck) abweichen müssen.

---

[1]) ZS. f. Elektrochemie **21**, 352, 1915.

[2]) Biochem. ZS. **115**, 39—41, 1921.

[3]) Zumindest scheinen die Versuche von Elissafoff für eine derartige Sättigung zu sprechen, ebenso auch die Versuche über Adsorption von Gasen am Glas, wie sie Langmuir durchgeführt hat.

Sind außerdem andere Ionen als die H-Ionen wirksam, so hat man es mit einer Mischelektrode zu tun, für die bekanntlich die Gleichgewichtsbedingung für beide Ionenarten

$$E = -RT \ln \frac{K_{k_1}}{c_{k_1}} = -RT \ln \frac{K_{k_2}}{c_{k_2}} = \cdots = RT \ln \frac{K_{A_1}}{c_{A_1}} \text{[1]}$$

erfüllt sein muß. Je nach der Wahl der Adsorptionsisotherme für die H-Ionen hat man daher verschiedene Möglichkeiten, die Änderung der Potentialdifferenz an der Grenze Glasphase—wässerige Lösung bei Änderung der H-Ionenkonzentration vorauszuberechnen. Wir wollen diese theoretische Erörterung zurückstellen, bis wir auch Versuche an anderem Material als Glas mitteilen können, zumal wir sehen werden, daß die einfache Vorstellung, die H-Elektrode an schwer angreifbaren Gläsern als Austauschelektrode aufzufassen, vollständig ausreicht, um zusammen mit den bekannten Sätzen über Mischelektroden die vorliegenden Versuche zu erklären.

Im folgenden haben wir untersucht, wieweit die Erscheinungen an verschiedenen schwer angreifbaren Gläsern das zuletzt erörterte Verhalten zeigen und wieweit bei schwer angreifbaren Gläsern die Ionen des Glases selbst elektromotorisch wirksam sind.

II. Experimenteller Teil.

[Nach gemeinsam mit H. Schiller durchgeführten Versuchen [2].]

Wahl der Glassorten. Zur Durchführung der Versuche überließ das Glaswerk Schott [3] in Jena einige Glassorten mit bekannter Zusammensetzung (s. Tabelle 1), und zwar schwer angreifbare, alkalireiche Gläser, außerdem Gläser mit Schwermetallen, darunter auch ein Bleiglas. Folgende Tabelle zeigt die verwendeten Gläser.

Tabelle 1.

Glas	Über 10 Proz.	Unter 10 Proz.
O. 103	Si Pb	Na K
O. 59^{III}	Si B Na	Al (Mn)
O. 16^{III}	Si Na	B Al Ca Zn (Mn)
O. 1447^{III}	Si B Zn	Al Na (As)
O. 397^{III}	Si Na	B Al K (As Mn)

Die erste Spalte gibt die Schmelznummern, die zweite und dritte Spalte die enthaltenen Metalle, gerechnet in Gewichtsprozenten.

---

[1]) Hier bedeuten K_k die Lösungsdrucke der Kationen, K_A die der Anionen und c_k bzw. c_A die betreffenden Konzentrationen in der Lösung.

[2]) Um die vorliegende Arbeit nicht unnötig mit Tabellen und Kurven zu belasten, wurden nur die besonders charakteristischen Versuche aufgenommen. Für die genaueren experimentellen Details sei auf die demnächst an anderer Stelle erscheinende erweiterte Dissertation von H. Schiller verwiesen.

[3]) Herrn Dr. Berger des Glaswerkes Schott danken wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Glasproben.

Das Glas 397''' war bereits von Haber und Klemensiewicz verwendet worden. Das Glas 59''' ist eines der besten Schottschen Gläser und durch besonders hohe Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet, ebenso das Geräteglas 16'''. Die Untersuchung eines Bleiglases war von besonderem Interesse, weil nach Leitfähigkeitsversuchen an Gläsern zu erwarten war, daß ein derartiges Glas eine sehr geringe Leitfähigkeit zeigen würde und weil Versuche über dielektrische Verluste an Bleigläsern auf eine geringe Beweglichkeit der Ionen in den Gläsern schließen lassen.

Vorversuche über Leitfähigkeit. Wenn auch die Versuche von Giese[1]), sowie vor allem die Versuche von Wüllner und M. Wien[2]) keinen Zweifel darüber lassen, daß die meisten Gläser auch bei gewöhnlicher Temperatur ein merkliches Leitvermögen besitzen, so hielten wir es doch für notwendig, uns selbst davon zu überzeugen, wieweit die vorliegenden Glassorten in dünnen Schichten als leitfähig zu bezeichnen sind. Frisch geblasene Kölbchen wurden mit Quecksilber gefüllt, in Quecksilber eingetaucht und am Galvanometer, bei einer angelegten Spannung von 110, 220 und 330 Volt, auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Zur Untersuchung der Leitfähigkeit der Gläser stand ein Drehspulgalvanometer von Edelmann (Empfindlichkeit etwa 10^{-9}) zur Verfügung. Es ergab sich, daß alle verwendeten Gläser, mit Ausnahme des Bleiglases 0,103, eine gut meßbare Leitfähigkeit aufwiesen, etwa 10^7 bis 10^{10} rez. Ω[3]). Auf den Hals der Kölbchen war, um Nebenerscheinungen durch Oberflächenleitung zu vermeiden, ein zur Erde abgeleiteter Stanniolring angebracht. Eine direkte Verbindung dieses Stanniolringes mit einem Pol der angelegten Spannung an Stelle der inneren oder äußeren Quecksilberableitung ergab am Galvanometer keinen meßbaren Ausschlag. Dies zeigt also, daß die Leitung wirklich durch die Glaswand hindurch erfolgte. Ein Ersatz des Quecksilbers durch Wasser hatte bei den hier untersuchten Gläsern keine merkbare Änderung zur Folge. Ebensowenig änderte sich die Leitfähigkeit, wenn an Stelle des Wassers 1 n Lauge oder 1 n Säure verwendet wurde. Es ist also

---

[1]) Siehe Wied. Ann. **9**, 205, 1880.

[2]) Siehe Wüllner und Wien, Über Elektrostriktion des Glases. Ann. d. Phys. **9**, 1223, 1902.

[3]) Wir begnügen uns mit dieser approximativen Angabe, die für unsere Zwecke völlig ausreicht, da die Angabe des spezifischen Widerstandes der einzelnen Gläser nach diesen Messungen nicht möglich ist. Im übrigen ergaben diese Versuche eine ähnliche Abstufung der Leitfähigkeit der verschiedenen Glassorten, wie sie auch Baumeister (Rostocker Dissertation 1912) für diese Gläser bei höherer Temperatur angegeben hat.



nicht anzunehmen, daß die Ausbildung einer „Quellschicht" in wässeriger Lösung die Leitfähigkeit des Glases merklich ändert.

Diejenigen Gläser, deren Leitfähigkeit mit dem Galvanometer meßbar ist, sind ohne weiteres für Versuche am Elektrometer als gut leitend zu bezeichnen [1]). Die Kölbchen aus dem Bleiglas O. 103 mußten am Elektrometer auf Leitfähigkeit untersucht werden. Dies geschah auf zweierlei Weise. Die möglichst dünn aufgeblasenen und mit KCl-Lösung gefüllten Kölbchen wurden (s. weiter unten Versuchsanordnung) mit dem Binantenelektrometer verbunden, die Einstellung abgelesen und a) die Innenableitung geerdet und nach Aufhebung der Erdung die neue Einstellung abgelesen oder b) die Einstellung, nach Kommutieren der Verbindungen zum Elektrometer, beobachtet. Während bei gut leitenden Kölbchen, nach Aufhebung der Erdung, die alte Einstellung in wenigen Minuten wieder präzise erreicht wird, ist dies bei diesen Kölbchen auch nach stundenlangen Beobachtungen nicht der Fall. Die Einstellungen bei Kommutierung, die bei gut leitenden Gläsern völlig symmetrisch sind, sind bei schlecht leitenden Gläsern, wie O. 103, ganz unsymmetrisch [2]). Wurde die Innenableitung eines solchen Kölbchens, bei geerdeter Außenseite, mit dem Zuleitungsstift eines Wulfschen Zweifadenelektrometers verbunden, so zeigte sich ein Abfall von der Größenordnung des natürlichen Abfalls wie er durch den Isolationswiderstand der Anordnung bedingt ist. Die Kölbchen aus Thüringer Glas und den sonstigen Schottschen Gläsern, in gleicher Weise angeordnet, entluden das Wulf-Elektrometer beinahe momentan.

Änderungen der EMK an der Grenze Glas-Außenlösung bei Gläsern vom Typ O. 103 werden also nicht durch Leitung, sondern elektrostatisch, wie bei einem Kondensator, übertragen. Es ist daher bei Versuchen mit diesen Gläsern sorgfältig darauf zu achten, daß die zum Binanten führende Innenableitung während der ganzen Versuchsdauer nicht geerdet und nicht berührt wird. Auch eine Kontrolle der Nullpunktsänderung durch Erdung während der Messung ist nicht möglich.

---

[1]) Zwischen der Messung der Phasengrenzkraft am Elektrometer und der Leitfähigkeitsmessung am Galvanometer blieben die Kölbchen einige Tage in destilliertem Wasser stehen, wobei Innen- und Außenseite, zum Ausgleich der EMK der Polarisation, durch einen Platindraht verbunden waren.

[2]) In einer speziellen Untersuchung an Bleigläsern, über die Verf. demnächst mit F. Horn berichten wird, wurde gefunden, daß bei Bleigläsern, welche besser als 0,103 leiten, die alte Einstellung nach längerer Zeit wieder erreicht wird.



Die Kölbchen aus dem Glas O. 103 sind infolgedessen auch für das Elektrometer als nichtleitend zu betrachten[1]).

Messung der Phasengrenzkraft. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung war eine ähnliche wie die von Haber und Klemensiewicz[2]). Eine Glasröhre von etwa 6 mm lichter Weite wurde zu einem dünnwandigen Kölbchen aufgeblasen, mit K Cl-Lösung gefüllt und, an einem Isolierstativ befestigt, in die Versuchslösung eingehängt. Die Versuchslösung befand sich in einem Becherglas, das auf einer Paraffinunterlage stand. Für die Außenableitung wurde eine Kalomelelektrode, für die Innenableitung wurde entweder ein Platindraht oder ebenfalls eine Kalomelelektrode verwendet. Die beiden Kalomelelektroden waren durch Heber mit der entsprechenden Lösung verbunden. Zur Herabdrückung der Diffusionspotentiale war eine konzentrierte K Cl-Lösung zwischengeschaltet.

Als Meßinstrument diente ein Binantenelektrometer mit subjektiver Ablesung und einer Empfindlichkeit von durchschnittlich 40 cm pro Volt, so daß eine Genauigkeit von 1 mV zu erzielen war. Die Empfindlichkeit wurde vor jedem Versuch neu bestimmt, Nullpunktsänderungen nach jeder Ablesung beobachtet. Zur Eichung diente ein Kompensationsapparat von Hartmann und Braun. Die Innenableitung wurde stets mit dem Binanten verbunden, die Außenableitung geerdet.

Die ganze Anordnung stand auf einer 5 mm dicken Glasplatte, die Isolation wurde durch Anlegung jeder Klemme an ein Elektroskop, bei Erdung aller übrigen Klemmen, geprüft, da für die Versuche mit schlecht leitenden Gläsern eine vorzügliche Isolation der Gesamtanordnung Vorbedingung war.

Die Kölbchen wurden vor der Messung (wo dies nicht ausdrücklich anders bemerkt ist) etwa einen Tag in destilliertem Wasser stehen gelassen, dann an der Elektrometeranordnung befestigt. Es wurde gewöhnlich 40 ccm destilliertes Wasser vorgelegt, in das der verwendete Elektrolyt höchstens kubikzentimeterweise aus Pipetten

---

[1]) Anm. b. d. Korrektur: In der oben erwähnten Arbeit von Hughes werden auch Beobachtungen über Leitfähigkeit mitgeteilt, die teilweise mit unseren Untersuchungen übereinstimmen. Doch können wir uns der dort vertretenen Anschauung, daß die von Haber vorgeschlagene Isolation der Versuchsanordnung unnötig sei, nicht anschließen, denn bereits bei Thüringer Glas, das nicht mehr so gut leitet, wie etwa 59^{III} und 397^{III} und gar erst bei den schlecht leitenden Bleigläsern ist eine sorgfältige Isolation für eine genauere Durchführung der Versuche notwendig. — Über die an Glas zu beobachtenden Polarisationserscheinungen, die wir ebenfalls untersucht hatten, wird H. Schiller berichten.

[2]) a. a. O. oder siehe z. B. Freundlich, Kapillarchemie, S. 340.



zugetropft wurde, die eine Ablesung von 0,01 ccm ohne weiteres ermöglichten. Um Pipettierungsfehler zu vermeiden, wurde von Meniskus zu Meniskus abgelesen (also nicht ausgeblasen). Nach jedem Zutropfen wurde die Lösung kräftig durchgerührt, zuerst der Wert abgelesen, der sich nach einer Minute einstellte, und dann die weitere Einstellung beobachtet. Es wurde zumeist jeder Ausschlag mindestens 20 Minuten lang beobachtet. Wenn bereits nach der ersten Minute die Einstellung eine völlig konstante geworden war, wurde in kürzeren Intervallen weitergemessen. [Doch wurden zur Kontrolle derartige Einstellungen auch während einiger Stunden beobachtet [1])].

Wir gehen nun zu der Beschreibung der Versuche an den einzelnen Gläsern über, wobei wir nur die wichtigsten Resultate aus dem ausführlichen Versuchsmaterial hervorheben.

Messung der Säure-Alkalikette. Thüringer Glas. Zunächst wurden einige orientierende Versuche an gewöhnlichem, leicht schmelzbarem Glase ausgeführt, die in ähnlicher Weise wie bei Haber ausfielen. Es wurden 40 ccm destilliertes Wasser + 5 ccm 1 n Säure (Lauge) vorgelegt und 10 ccm Lauge (Säure) in der oben angegebenen Weise zugetropft. Auch wir fanden mit Natronlauge eine etwas kleinere Differenz der EMK als mit Kalilauge, doch war der Unterschied nicht sehr beträchtlich [Gesamtdifferenz 0,580 Volt, 0,538 Volt bei NaOH gegen 0,614, 0,582 Volt bei KOH] [2]). Das geringe Absinken beim Zutropfen der letzten Kubikzentimeter von NaOH, das auch Haber bemerkt hat [3]), haben wir gleichfalls gefunden.

Bleiglas O. 103. Das Glas O. 103, das keinerlei Leitfähigkeit gezeigt hatte, erschien uns zur Bestätigung der Haberschen Anschauung besonders geeignet, da man hier wohl annehmen kann, daß die Ionen des Glases selbst viel zu träge sind, um elektromotorisch wirksam zu sein, und da Bleigläser zumeist leicht angreifbar sind [4]).

---

[1]) Bei der Ausführung der Messungen sei auf die besonders lange Einstelldauer bei manchen Versuchen hingewiesen. Siehe auch Diskussion. — Im Verlaufe der Untersuchung wurden auch Kölbchen verwendet, deren Leitfähigkeit zuvor nicht untersucht worden war, da sich herausgestellt hatte, daß der Widerstand von allen Kölbchen derselben Glassorte annähernd der gleiche ist.

[2]) Wir führen immer mehrere Zahlen an, um gleichzeitig einen Überblick zu ermöglichen, wieweit die Werte reproduzierbar sind. — Die gegenüber der Meßgenauigkeit beträchtlichen Unterschiede der Werte sind teilweise durch Diffusionspotentiale, die auch durch die dazwischen geschaltete KCl-Lösung nicht völlig eliminiert sind und teilweise durch die verschiedene Vorbehandlung der Gläser bedingt.

[3]) Haber und Klemensiewicz, a. a. O., S. 419.

[4]) Siehe aber dazu auch Zschimmer in Dölters Handb. d. Min. chem. 1, 906—907 und Hovestad, Jenaer Glas, S. 393.



Wir hielten bei diesem Glase auch einen spezifischen Einfluß der Anionen der verwendeten Säure für möglich, da das Blei schwer lösliches Sulfat oder Chlorid bildet. Tatsächlich ergaben die Versuche ganz ähnliche Resultate wie am Thüringer Glas, nur daß der Unterschied zwischen Kalilauge und Natronlauge kaum merklich war (0,598, 0,564 mit NaOH, 0,605, 0,565 mit KOH). Zwischen den mit HNO_3 und HCl gemessenen Werten war kein Unterschied vorhanden, dagegen ergaben Versuche, bei denen H_2SO_4 vorgelegt und KOH zugetropft wurde, die Werte 0,698 und 0,700 [1]).

Glas 397^{III}. Ganz andere Verhältnisse fanden wir bei dem Glas 397^{III}. Während bei den bisher behandelten Gläsern der Unterschied in der Gesamtdifferenz der gemessenen EMK bei Verwendung von NaOH oder KOH zwar merklich ist, ist bei dem Glas 397^{III} die Gestalt der Kurve und der Wert der gemessenen Differenz, je nach der Art der verwendeten Lauge, völlig verschieden. Da die Art der verwendeten Säure bei diesen und den folgenden Gläsern sich als belanglos erwies, sehen wir von einer Angabe in jedem besonderen Falle ab (es wurde 1 n HNO_3 oder 1 n HCl verwendet). Den Werten, bei Verwendung von NaOH: 0,1439, 0,144, 0,117, 0,091 entsprechen bei KOH die Werte: 0,298, 0,276, 0,237, 0,241. Während also die Werte für KOH durchweg höher als 0,2 liegen, erheben sich die Werte bei NaOH nicht über 0,15; außer diesem Unterschied in der Gesamtdifferenz ist aber auch das eigentümliche Verhalten nach erreichter Neutralisation durch Zutropfen von NaOH bemerkenswert: das Glas wird wieder deutlich positiver.

Glas 1447 ist in seinem Verhalten dem Glase 397^{III} ähnlich, doch ist das Absinken nach Erreichen des neutralen Punktes mit NaOH nicht so deutlich wie bei 397^{III}. Die Werte bei Verwendung von KOH betragen: 0,306, 0,297, 0,216 und bei NaOH: 0,14, 0,124, 0,121, 0,087.

Geräteglas 16^{III}. Bei diesem schwer angreifbaren Glase ist der Unterschied der Gesamtdifferenzen noch größer als bei den anderen Gläsern; bei KOH: 0,549, 0,538, 0,515, 0,503, bei NaOH: 0,314, 0,315, 0,298, 0,234. Dabei ist zu beachten, daß infolge des Absinkens der Potentialwerte bei Zutropfen von NaOH nach Neutralisation die

[1]) Auf weitere Versuche mit Bleiglas will ich in dieser Mitteilung nicht näher eingehen, da an einer Reihe von verschiedenen Versuchsschmelzen gut und schlecht leitender Bleigläser Untersuchungen angestellt wurden, über die ich demnächst mit F. Horn gemeinsam berichten werde. — Es sei hier noch erwähnt, daß die Bildung von leitenden Wasserschichten an der Oberfläche eines schlecht leitenden Glases, wie O. 103, auch auf ganz andere Weise, nämlich durch einfache elektrostatische Versuche, nachgewiesen werden kann, worüber mit H. Schiller an anderer Stelle berichtet werden wird.



angegebenen Zahlen nur die Maximaldifferenz beim neutralen Punkt darstellen [1]). Wir geben einen typischen Versuch in der folgenden Meßreihe und Fig. 1 wieder.

Zugetropft in ccm	Spannung in Volt	Zugetropft in ccm	Spannung in Volt
0	0	4,85	$0{,}287_2$
2	0,007	5,5	0,286
3	$0{,}015_4$	6	0,282
4	0,036	7	0,276
4,5	0,089	9	0,267
4,65	$0{,}125_3$	11	$0{,}259_2$
4,75	$0{,}289_3$	13	$0{,}254_3$

Thermometerglas 59^{III} verhält sich ganz ähnlich wie das Geräteglas 16^{III}. Es zeichnet sich vor allen anderen Gläsern durch die außerordentlich kleine Gesamtdifferenz und ein bedeutendes Positiverwerden des Glases nach Erreichen des neutralen Punktes aus. Der Gesamtgang mit KOH beträgt: 0,158, 0,157, 0,152 und die entsprechenden Werte bei NaOH sind: 0,042, 0,024. Für den Verlauf der Kurve siehe Fig. 2 und die folgende Meßreihe:

Zugetropft in ccm	Spannung in Volt	Zugetropft in ccm	Spannung in Volt
0	0	6,3	+ 0,002
1	— 0,004	6,8	+ 0,008
2	— 0,004	6,95	+ $0{,}020_3$
3	— 0,004	8	+ $0{,}013_7$
4	— 0,003	10	+ 0,004
4,8	— $0{,}002_5$	12	— 0,003
5,1	— $0{,}001_5$	13	— 0,004
5,8	0,0		

Wir lassen zum Vergleich eine Meßreihe (s. auch Fig. 3) einer NaOH-Säurekette folgen, weil die völlig andere Gestalt der Kurve bei vorgelegter Lauge, wie wir später sehen werden, für die Beurteilung der Elektrodenfunktion dieses Glases gerade charakteristisch ist.

Zugetropft in ccm	Spannung in Volt	Zugetropft in ccm	Spannung in Volt
0	0,047	4,6	0,034
1	$0{,}047_5$	5,1	$0{,}015_5$
2	0,048	6	0,011
3	0,050	7	0,007
4	$0{,}047_6$	8	0,004
4,3	$0{,}045_5$	10	0,003

[1]) Auch bei den Gläsern 1447 und 397^{III} stellen die angegebenen Werte die Maximaldifferenz nach Erreichen des neutralen Punktes dar, denn auch hier macht das nunmehr erfolgende Positiverwerden des Glases eine andere Angabe ungenau.

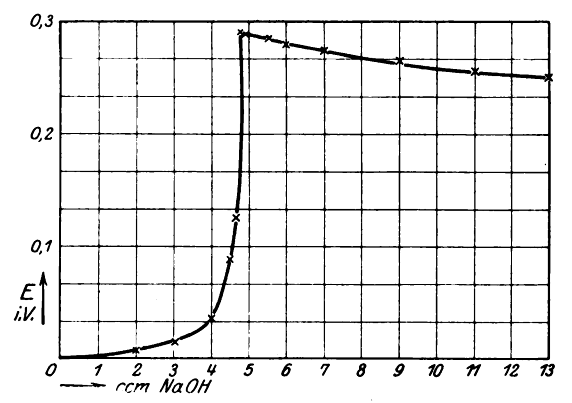


Fig. 1 [1]). Gang einer Säure-Alkalikette (Na OH) bei 16'''.

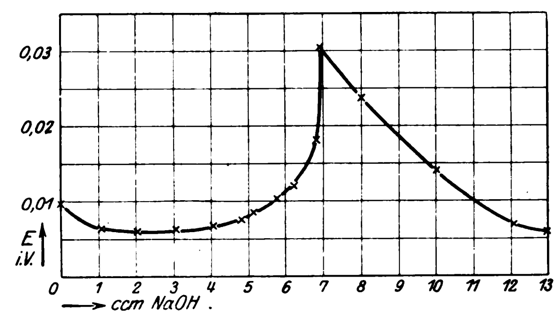


Fig. 2 [2]). Säure-Alkalikette (Na OH) bei 59'''.

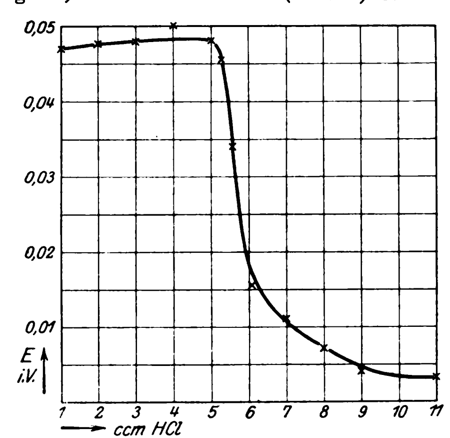


Fig. 3 [2]). Alkali-Säurekette (Na OH—H Cl) bei 59'''.

---

[1]) Wir haben, dem allgemeinen Gebrauch folgend, den Potentialwert in der Lösung höchster Acidität = 0 gesetzt; es entspricht also immer ein Absinken des Potentials steigender Konzentration. — [2]) In Fig. 2 ist irrtümlicherweise der Potentialwert in der Lösung maximaler Acidität mit 0,01 Volt statt mit 0,00 Volt bezeichnet. — In Fig. 3 ist an Stelle von 1 bis 11 ccm zugetropft 0 bis 10 ccm zugetropft zu setzen.

Während bei Thüringer Glas und dem Bleiglas die Änderungen der Phasengrenzkraft beim Übergang sauer-alkalisch nahezu den theoretischen Wert einer reversiblen Wasserstoffelektrode geben, ist dies bei den folgenden Gläsern durchaus nicht mehr der Fall. Das völlig verschiedene Verhalten, je nach der Art der verwendeten Lauge, das unsymmetrische Aussehen der Kurve zeigen, daß wir es bei diesen Gläsern mit einer festen Phase zu tun haben, deren EMK gegen die Lösung nicht allein durch die Konzentration der H-Ionen bedingt ist.

Die Säurekonzentrationskette. Zur Untersuchung dieses Umstandes haben wir uns vor allem überzeugt, wie die Gläser sich gegenüber der Änderung der H-Ionenkonzentration bei Zutropfen einer Säure verhalten. Die Gläser wurden mindestens vier Stunden vor dem Versuch in 40 ccm destilliertes Wasser, dem 0,1 ccm oder 1 ccm der betreffenden Säure hinzugefügt war, stehen gelassen. Dann wurde je 0,1 ccm der Säure bis zu 1 ccm hinzugefügt bzw. von da ab je 1 ccm Säure bis 10 ccm. Wenn die Elektrode eine reversible Wasserstoffelektrode ist, müssen sich die Differenzwerte der EMK aus den Konzentrationen in bekannter Weise berechnen lassen [1]). Die folgende Tabelle 2 zeigt, wieweit dies bei Zutropfen von 1 ccm bis 10 ccm 1 n Säure der Fall ist.

Tabelle 2. Säurekonzentrationskette.

Glas	Gem.	Ber.
397^{III}	0,0525 0,0489	0,0525
59^{III}	0,0397 0,0262	0,0525
16^{III}	0,0471 0,0244	0,0525
1447	0,0431 0,0354	0,0525

Die erste Spalte enthält die Schmelznummer der verwendeten Glassorte, die zweite Spalte die Differenzwerte der bei den betreffenden Konzentrationen gemessenen EMK, die dritte Spalte die aus den Konzentrationsänderungen berechneten Werte.

[1]) Für die Berechnung dieser und auch der folgenden Konzentrationsketten für OH-, Na-, K-Ionen usw. wurde folgendermaßen verfahren: die Konzentration, nach Zutropfen von 1 ccm einer 1 n Lösung in 40 ccm H_2O beträgt $\frac{1}{41}$, nach Zutropfen von 2 ccm $\frac{2}{42}$, nach Zutropfen von 10 ccm $\frac{10}{50}$. Aus der Formel für die EMK einer Konzentrationskette $E = R\,T \lg \frac{c_2}{c_1}$ erhält man für $c_1 = \frac{1}{41}$ und $c_2 = \frac{10}{50}$ den Wert 0,0525, wie in Tabelle 2, 3 und 4 angegeben (für $c_1 = \frac{0,1}{40,1}$

Es zeigt sich also, daß in dem Intervall von 1 bis 10 ccm Säure, das die Tabelle wiedergibt, die Werte häufig zu klein sind [1]).

Dieses Verhalten kann wohl nur eine Verkleinerung des Säure-Alkaliganges zur Folge haben, eine Verzerrung und Abweichung vom bilogarithmischen Gang aber nur dann, wenn, wie dies bereits Haber ausgeführt hat, auch die Unterschiede der Beweglichkeiten der Anionen und Kationen in der festen Phase zu berücksichtigen sind. Diese Abweichungen waren dann aber auch bei der Verwendung von Ammoniak an Stelle von Lauge zu erwarten, und wir haben daher, analog den früheren Versuchen, auch solche mit Ammoniak durchgeführt.

Säure-Ammoniakkette. Ganz analog den Versuchen bei der Säure-Alkalikette wurden die Kölbchen in 40 ccm H_2O, + 5 ccm 1 n Säure eingehängt und nunmehr 10 ccm 1 n Ammoniak zugetropft. Bei Thüringer Glas war die Gesamtdifferenz: 0,569 (0,447 bei umgekehrtem Gange); bei Glas 0,103: 0,492, 0,484; bei Glas 397‴: 0,284, 0,267; bei Glas 1447: 0,313, 0,296; bei Glas 16‴: 0,500, 0,432; bei Glas 59‴: 0,252, 0,243 (siehe folgende Meßreihe und dazugehörige Figur 4).

Zugetropft in ccm	Spannung in Volt	Zugetropft in ccm	Spannung in Volt
0	0	5,1	$0,214_5$
2	$0,001_8$	5,51	0,221
4	0,021	6	$0,228_4$
4,5	0,034	7	$0,235_4$
4,8	0,056	8	$0,240_3$
4,9	$0,087_5$	10	0,245
5	$0,203_6$		

Diese Versuche mit Ammoniak, an Stelle von Lauge, zeigten also, daß zwar immer noch ein großer Unterschied zwischen den leicht angreifbaren Gläsern, wie Thüringer Glas und O. 103 einerseits und 397‴ und 59‴ usw. anderseits, besteht, daß aber das völlig verschiedene Aussehen der Kurven bei den einzelnen Gläsern nunmehr verschwunden ist. Dies zeigt deutlich, daß vor allem das Vorhandensein der Kationen der Laugen für die Abweichungen maßgebend ist.

---

und $c_2 = \frac{1}{41}$ den Wert 0,0573). Setzt man für c_1 und c_2 die nach Zutropfen je eines Kubikcentimeters aufeinanderfolgenden Konzentrationen, so erhält man die Einzelwerte der Konzentrationskette, aus denen sich die in der Tabelle angegebene Gesamtänderung „ber." zusammensetzt. Die entsprechenden Werte „gemessen" sind die Differenzen der bei den Konzentrationen c_1 und c_2 tatsächlich gemessenen EMK.

[1]) Siehe Anm. 2 von S. 377.

Lauge-Konzentrationskette. Um das Verhalten der Gläser beim Säure-Alkaligang aufzuklären, wurde der Versuch gemacht, die Änderung der Phasengrenzkraft bei Zutropfen von Lauge festzustellen. Die Kölbchen blieben vor dem Versuch einige Stunden in destilliertem Wasser, darauf wurde erst je 0,1 ccm Lauge bis zur Gesamtsumme von 1 ccm hinzugefügt und sodann je 1 ccm, insgesamt 10 ccm, zugetropft. Bei Thüringer Glas wurde mit KOH + 0,0573 statt + 0,0572[1]) und + 0,0448 statt + 0,0525 gefunden, also eine relativ gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Bei Verwendung von NaOH war bereits der erste Wert viel zu klein:

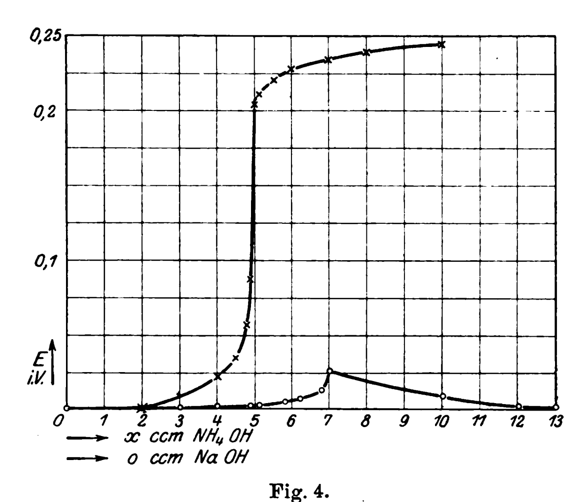


Fig. 4.

Säure-Ammoniakkette *x* an 59^{III}; im selben Maßstabe zum Vergleich HCl—NaOH Gang *o*.

0,0328; für das zweite Konzentrationsintervall erfolgte überhaupt kein Anstieg, ja bei weiteren Versuchen wurde ein deutliches Absinken beobachtet. Diese Werte sind aber alle äußerst schwankend und nicht genau reproduzierbar, wie auch bei der starken Absorption der Kohlensäure in Laugelösungen nicht anders zu erwarten ist. Die Versuche mit Natronlauge an den übrigen Gläsern ergaben aber völlig unerwartete Resultate. Die Gläser wiesen, wie die folgende Tabelle zeigt, durchwegs den entgegengesetzten Gang auf als den, der nach den bisherigen Untersuchungen zu erwarten war.

---

[1]) Siehe Anm. 1 S. 381 über Berechnung der Konzentrationskette.

Tabelle 3. Lauge-Konzentrationskette.

Glas	Gem.	Ber.
397^{III}	— 0,0676	+ 0,0525
59^{III}	— 0,0650	+ 0,0525
16^{III}	— 0,0656	+ 0,0525
1447	— 0,0613	+ 0,0525

Die erste Spalte enthält die verwendete Glassorte, die zweite Spalte die gemessenen Änderungen der EMK, die dritte Spalte die aus der Konzentrationsänderung der H-Ionen berechneten Differenzen (s. Tabelle 2 und Anm. dazu).

Die Ladung des Glases wurde mit steigender Konzentration der Lauge nicht negativer, sondern positiver. Die Werte liegen sogar häufig, wie die Tabelle zeigt, beträchtlich tiefer, als es bei einer H-Elektrode zu erwarten wäre, wenn die H-Ionenkonzentration in demselben Maße steigen würde, als sie tatsächlich absinkt. Dieses eigentümliche Verhalten verursacht auch den viel geringeren Gesamtgang bei der Säure-Alkalikette: der Potentialwert in alkalischer Lösung ist eben viel tiefer, als der einer Wasserstoffelektrode. Es ist von Bedeutung, daß, wie auch bei den Versuchen mit der Säurekonzentrationskette, die Einstellung des Gleichgewichtes anfangs äußerst langsam (manchmal erst in einer Stunde) erfolgt.

Die volle Aufklärung brachten erst die Versuche, welche zeigten, daß tatsächlich, wie man bereits nach dem vorliegenden Versuchsmaterial vermuten kann, die Ionen des Glases selbst elektromotorisch wirksam sind.

Die Gläser als feste Elektrolyte. Wie schon eingangs erwähnt, lassen sich mit unlöslichen, elektrolytisch leitenden Salzen galvanische Ketten ebenso zusammenstellen, wie mit Metallen[1]). Für diese elektromotorische Kraft gilt $E = -RT \log K/c_k$, wo K eine der festen Phase eigentümliche Konstante und c_k die Ionenkonzentration in der Lösung bedeutet. Bei Änderung der Ionenkonzentration c_k muß also eine Änderung der Potentialdifferenz in demselben Maße eintreten, wie dies bei metallischen Elektroden der Fall ist.

Man kann nun annehmen, daß das Glas selbst als derartiger fester Elektrolyt aufzufassen ist, daß also eine Änderung der Natriumionenkonzentration in der Lösung bei einem Glase, das natriumreich ist, eine Änderung der Potentialdifferenz in dem Sinne zur Folge haben müsse, wie wenn das Glas selbst eine reversible Natriumelektrode wäre. Diese Vermutung hat sich auch vollkommen bestätigt, wie die folgende Meßreihe am Glase 397^{III} sowie die analoge

[1]) W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **9**, 137, 1892, und vor allem F. Haber, Ann. d. Phys. **26**, 921, 1908.



am Glase 59^III zeigt, die betreffenden Kölbchen wurden in 40 ccm H_2O eingehängt und je 1 ccm 1 n NaCl, insgesamt 10 ccm, zugetropft[1]) (siehe auch Fig. 5).

397^III gem.	Ber.	59^III gem.	Ber.
0,0165	0,0168	0,0161	0,0168
0,0094	0,0096	0,0107	0,0096
0,0060	0,0066	0,0066	0,0066
0,0043	0,0050	0,0051	0,0050
0,0041	0,0040	0,0046	0,0040
0,0029	0,0033	0,0032	0,0033
0,0026	0,0028	0,0053	0,0052
0,0028	0,0024	0,0020	0,0021
0,0023	0,0021		

Danach läßt sich an diesen beiden schwer angreifbaren Gläsern mit der Exaktheit, die wir bei den Messungen überhaupt erreichen

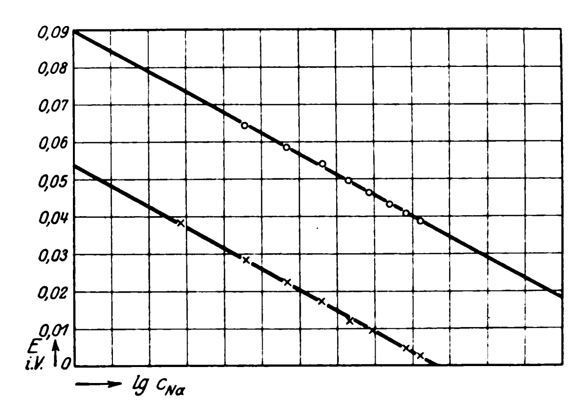


Fig. 5.

Natriumionenkonzentrationskette bei 397^III — o und 59^III — ×, die Spannung aufgetragen als $F(\lg C_{Na})$.

konnten, das Bestehen einer Natriumelektrode nachweisen. Bei Glas 16^III, das in alkalischer Lösung mit NaOH ein Positivwerden des Glases gezeigt hatte, war die Änderung der Potentialdifferenz in neutraler Lösung bei Zutropfen von NaCl geringfügig (siehe später) und erreichte erst bei höheren Konzentrationen Werte, die den theoretisch berechneten Werten nahe kamen. Ähnlich auch das Glas 1447. Die folgende Tabelle 4 gibt eine Übersicht über eine

[1]) Aus den Konzentrationen wurden, wie oben bei Berechnung der Säure-Konzentrationskette angegeben ist, die unter „ber." stehenden Zahlen, aus den Differenzen der bei den betreffenden Konzentrationen gemessenen Potentialdifferenzen die unter „gem." stehenden Zahlen erhalten.

Änderung der Potentialdifferenz bei den verschiedenen Gläsern bei einer Änderung der Natriumionenkonzentration von $\frac{1}{41}$ bis $\frac{10}{50}$ (siehe Anm. S. 381) in neutraler Lösung.

Tabelle 4. Natriumkonzentrationskette in neutraler Lösung.

Glas	Gem.	Ber.
397'''	0,0510	0,0525
59'''	0,0521	0,0525
16'''	0,0352	0,0525
1447	0,0470	0,0525

Um dem möglichen Einwand[1]) zu begegnen, daß die Änderung der Potentialdifferenz bei Zutropfen von NaCl durch eine Änderung der H-Ionenkonzentration die in neutralen Lösungen schlecht definiert ist, vorgetäuscht wurde, haben wir die Versuche bei 397''' und 59''' in einem Acetatpuffergemisch wiederholt. Sie ergaben dasselbe Resultat wie in neutraler Lösung. Um auch die eventuelle Änderung der Aktivität der H-Ionen in einer Pufferlösung durch Neutrasalzzusatz zu berücksichtigen, haben wir den Versuch in ganz analoger Weise an einer metallischen H-Elektrode wiederholt. Die Änderung der H-Ionenaktivität hat eine Änderung der elektromotorischen Kraft von 0,014 Volt für die gesamten 10 ccm NaCl zur Folge, während die entsprechenden Werte an den Gläsern 0,1098 Volt betragen. Danach erscheint es sicher, daß die genannten Gläser als Natriumelektroden gegenüber einer Natriumionenlösung fungieren. Ähnliche Versuche mit Natriumnitrat zeigten dasselbe Ergebnis[2]).

Bei Glas 16''' und 1447 waren die Resultate bei Änderung der Na-Ionenkonzentration der Lösung nicht so eindeutig, die Abweichungen vom theoretischen Wert waren bedeutend größer. Kann man die Werte bei 1447, wie Tabelle 4 zeigt, auch noch als Werte einer Natriumkonzentrationskette deuten, so ist dies bei dem Glase 16''' in neutraler Lösung ohne weiteres kaum möglich. Das Glas 16''' gibt aber mit Kalilauge einen Säure-Alkaligang von etwa 0,5 Volt, also

[1]) Freundlich und Rona, Ber. d. preuß. Akad. 1920, S. 397.

[2]) Daß die Änderung der H-Ionenaktivität nicht maßgebend sei, ersieht man auch daraus, daß bei Messungen mit Thüringer Glas und anderen Gläsern, die den vollen Gang einer Wasserstoffelektrode in der Säure-Alkalikette gaben, bei einer Änderung der Natriumchloridkonzentration die Änderung der Potentialdifferenz ganz geringfügig war. Über ausführlichere Versuche der Beeinflussung der H-Ionenaktivität durch höherwertige Ionen und ihre Bedeutung für die Messung der Phasengrenzkraft siehe die demnächst erscheinende Mitteilung von Horovitz und Horn.

nicht viel weniger als Thüringer Glas. Anderseits zeigt das Positivwerden des Glases beim Zutropfen von Lauge (vgl. Fig. 1), daß bei geringen H-Ionenkonzentrationen auch hier das Natrium potentialbestimmend wirkt. Ich habe daher erwartet, in einer alkalischen Pufferlösung bei Zutropfen von NaCl ein deutliches Positivwerden des Glases im Sinne einer Natriumelektrode zu finden. Tatsächlich wurde 0,0585 Volt statt 0,0525 Volt gefunden, wobei allerdings betont werden muß, daß die Genauigkeit der Messungen in einer derartigen alkalischen Pufferlösung — wir verwendeten ein Ammoniak-Ammoniumchloridgemisch nach Michaelis — wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks beeinträchtigt ist.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch andere Ionen, die in den Gläsern laut Zusammensetzung (siehe Tabelle 1) vorhanden sind, sich elektromotorisch betätigen können. Daher wurde vor allem das Glas 397''' in ähnlicher Weise wie früher mit NaCl mit KCl untersucht. Es ergaben sich, wie die folgende Meßreihe zeigt, nur geringe Abweichungen vom theoretischen Wert einer K-Elektrode,

K-Ionenkonzentrationskette.

Gem.	Ber.	Gem.	Ber.
0,0127	0,0168	0,0032	0,0033
0,0092	0,0092	0,0036	0,0028
0,0069	0,0066	0,0023	0,0024
0,0052	0,0050	0,0028	0,0021
0,0049	0,0040		

doch müssen die Kölbchen dazu möglichst frisch und nicht schon vorher zu anderen Versuchen benutzt sein. Anderenfalls erhält man recht große Abweichungen von den theoretischen Werten. (Aber auch in diesen Fällen ist eine so große Änderung der Potentialdifferenz — z. B. 0,0507 statt 0,0572 und 0,0466 statt 0,0525 — vorhanden, daß man sie, bei der Genauigkeit, wie sie sonst bei derartigen Versuchen erreicht wird, wohl als eine Bestätigung der Theorie ansehen würde.) Es ist auch zu beachten, daß die Verwendung von KCl-Hebern zur Vermeidung des Diffusionspotentials eine Verkleinerung des ersten Wertes zur Folge hat, da die K-Ionenkonzentration dann nicht mehr durch die zugetropfte KCl-Lösung allein bestimmt ist.

Weiter wurde untersucht, ob in den Gläsern 16''' und 1447 die Zinkionen elektromotorisch wirksam sind. Versuche, Zn-Konzentrationsketten bei Zutropfen einer Zink-Nitratlösung in ähnlicher Weise wie Natrium-Ionenkonzentrationsketten zu messen, ergaben zumeist viel zu hohe Werte: 0,0306 Volt, 0,0363 Volt und auch höhere

anstatt 0,0263 Volt[1]). Da Messungen mit Zn-Lösungen[2]) nur schwierig einwandfrei durchzuführen sind, haben wir folgenden Weg eingeschlagen. Zur Vermeidung der Diffusionspotentiale, sowie der bei zweiwertigen Ionen großen Abweichungen durch die Aktivitäten, haben wir in 5n Ammonnitratlösung gearbeitet, und zwar so, daß zuerst das betreffende Kölbchen gegen die Kalomelelektrode und sodann an Stelle des Kölbchens in denselben Lösungen ein galvanisch verzinkter Platindraht gemessen wurde. Soweit Abweichungen auf Komplexbildung in der Lösung zurückgehen, müssen sie sich bei den Messungen an den Gläsern in gleicher Weise geltend machen wie bei den Messungen an der Zinkelektrode. Die folgenden Meßreihen

Zink-Konzentrationskette an 1447 und 16^{III}, und zum Vergleich an einer Zn-Elektrode.

16^{III}		Zn		1447		Konzentr. Intervall
0,0321	0,0248	0,0239	0,0339	0,0183	0,0190	0,1 n — 0,01 n
0,0170	0,0164	0,0100	0,0128	0,0153	0,0076	0,01 n — 0,001 n
0,0175	0,0151	0,0113	0,0176	0,0078	0,0071	0,001 n — 0,01 n
0,0289	0,0303	0,0245	0,0259	0,0200	0,0182	0,01 n — 0,1 n

Bei Übergang von einer Konzentration zur anderen, wie ihn die letzte Spalte angibt, erhält man Differenzen der bei den betreffenden Konzentrationen gemessenen EMK, wie sie in den ersten Spalten angegeben sind. — Der theoretisch berechnete Wert ist 0,0288 Volt.

zeigen, daß sowohl das Glas 16^{III} wie auch das Glas 1447 mit der Genauigkeit, die diesen Messungen überhaupt zukommt, in Zn-Lösungen sich wie Zn-Elektroden verhalten. Zur Messung wurden drei Lösungen verwendet, die an Zn 0,1 n, 0,01 n, 0,001 n waren. Schließlich wurde auch das Zink gegen das Kölbchen selbst gemessen. Die Einstellungen blieben beim Wechsel der Lösungen nicht völlig konstant, zeigten aber auch keinen erkennbaren Gang nach der einen oder der anderen Seite.

Diese Versuche zeigen, daß in den schwer angreifbaren Gläsern die Ionen des Glases selbst elektromotorisch wirksam sind, und nach den in der Einleitung geäußerten Gedanken war es naheliegend, auch zu versuchen, ob ein Austausch dieser Ionen gegen fremde Metall-Ionen, die im Glase nicht vorhanden sind, möglich ist. Man kann

[1]) Bei diesen Messungen ist das Diffusionspotential auch bei Zwischenschaltung von KCl-Hebern nicht völlig eliminiert. Doch scheint eine andere Art der Anordnung auch hier einwandfreie Messungen zu ermöglichen.

[2]) Siehe Auerbach, Messung elektromotorischer Kräfte, herausgegeben von der Deutschen Bunsengesellschaft, S. 134—135; so gibt Labendszinski immer nur Mittelwerte aus vielen Messungen an. — S. a. Abegg, ZS. f. Elektrochem. **10**, 77, 1904.

dann erwarten, daß bei genügend starker Bedeckung der Oberfläche mit den fremden Ionen diese selbst potentialbestimmend werden. Bestärkt wurden wir in dieser Vermutung nicht allein durch die bereits oben erwähnten Versuche von Elissafoff und Falta, sondern auch dadurch, daß bei der Prüfung der Lauge-Konzentrationskette an 59''' (mit KOH) ein deutliches Positivwerden des Glases im Betrage von 0,0424 Volt analog wie bei NaOH gefunden wurde. Wir deuteten dies als eine Wirkung der K-Ionen, die erst adsorbiert werden und dann potentialbestimmend wirken.

Austauschversuche mit Silber. Als besonders aussichtsreich erschienen Versuche mit Silber, das in Form von $AgNO_3$-Lösung verwendet wurde. Man konnte hier am ehesten hoffen, einen Austausch zu finden, da Warburg und Günther-Schulze gefunden hatten, daß aus Silbernitratschmelzen Silberionen an Stelle der Na-Ionen des Glases treten können [1]). Für die Versuche wurden drei Lösungen 0,1, 0,01, 0,001 n an Ag hergestellt, in denen die einzelnen Kölbchen aus Glas 397''' und 59''', die vorher 24 Stunden in einer 0,2 n $AgNO_3$-Lösung gestanden waren, gegen die Kalomelelektrode gemessen wurden. Die Versuche ergaben im Mittel für die EMK der Konzentrationskette 0,0526, 0,0525, 0,0518 statt 0,0577 Volt. Diese Versuche sind bloß als orientierend zu betrachten. Sie zeigen, wie ich glaube, deutlich, daß ein Austausch der Ionen an der Glasoberfläche durch die auftretenden EMK zu verfolgen ist. Weitere Austauschversuche an Gläsern sowie an Materialien, deren Kristallgitterstruktur und chemische Zusammensetzung genauer definiert ist, werden derzeit fortgeführt.

III. Diskussion und Deutung der Versuche.

Fehlerquellen. Für die Versuche gelangten durchweg Kahlbaum-Präparate (chemisch rein) zur Verwendung. Eine gewisse Unsymmetrie der Säure-Alkalikette ist hervorgerufen durch die nicht genau aufeinander eingestellte Säure und Lauge und weiter dadurch, daß die Laugen beim Stehen an der Luft Kohlensäure aufnehmen. Eine beachtenswerte Fehlerquelle bei allen derartigen Messungen sind die Diffusionspotentiale. Wir haben, wie bereits früher erwähnt, konzentrierte KCl-Lösung zur Herabdrückung derselben verwendet, aber die gerade bei Säure und Alkaliketten auftretenden Diffusions-

[1]) Siehe Günther-Schulze, Ann. d. Phys. 40, 335—367, 1913. — Auch die bereits oben erwähnten Beobachtungen von Falta und Saxl über Adsorption von Schwermetallen an Glas lassen auf eine besonders gute Adsorption der Ag-Ionen schließen.



potentiale sind auch auf diese Weise nicht völlig zu eliminieren. Wir haben uns durch besondere Versuche davon überzeugt, wieviel die Diffusionspotentiale zu einer gemessenen Änderung der Potentialdifferenz beitragen. Sie sind die Hauptursache der nicht übereinstimmenden Werte bei der Messung der Säure-Alkalikette, sowie der Abweichungen der Säure- und Lauge-Konzentrationskette bei höheren Konzentrationen. Eine weitere Fehlerquelle bildet Oberflächenleitung. Beträchtliche Störungen verursacht sie aber nur bei schlecht leitenden Gläsern, da bei den gut leitenden Gläsern der Widerstand des Kölbchens selbst viel kleiner ist als der Widerstand der Oberflächenschicht. (Über besondere Oberflächeneffekte wird an anderer Stelle berichtet werden.) Endlich wäre es noch denkbar, daß die Oberflächenänderung, durch Zutropfen verursacht, Änderungen der Phasengrenzkraft zur Folge hat, da ja eine neue Oberflächenschicht in die Lösung eintaucht. Versuche, die F. Horn in dieser Richtung unternommen hat, zeigten, daß dieser Effekt für die vorliegenden Versuche an gut leitenden Gläsern nicht in Betracht kommt und allein zur Folge hat, daß bis zur Einstellung des Gleichgewichtes längere Zeit gewartet werden muß.

Deutung der Versuche. Die Habersche Theorie in ihrer ersten Form erklärt das Verhalten gegenüber Säure und Lauge, wie es Thüringer Glas und O. 103 zeigen und die Säure-Konzentrationskette. Läßt man, mit Haber, die Annahme einer konstanten H-Ionenkonzentration in der festen Phase fallen und nimmt bloß die Konstanz des H.OH-Produktes in dieser Phase an, dann kann man auch eine Verkleinerung des Ganges einer H-Elektrode an den schwer angreifbaren Gläsern deuten. Für die Erklärung der z. B. bei 59^{III} so scharf ausgesprochenen Maxima und Minima der Kurve der Säure-Alkalikette, die auch bei den anderen Gläsern, wenn auch nicht in so hohem Maße, vorhanden sind, muß man eine weitere Annahme machen und man könnte versuchen, nach Haber auch die Unterschiede in den Beweglichkeiten der Ionen der „festen Phase" zu berücksichtigen. Die Habersche Ableitung dieses Falles bezieht sich auf eine feste Phase, die auf beiden Seiten von je einer wässerigen Phase verschiedener Acidität (Alkalität) umgeben ist. Diese Ableitung wäre z. B. auf Ketten, die Öl, an Stelle von Glas, zwischen den wässerigen Phasen enthalten, ohne weiteres anwendbar. Auf die Glasketten, wie wir sie hier betrachten, scheint die Ableitung, wie bereits von Haber betont, direkt nicht anwendbar zu sein.

Man kann aber die Habersche Annahme, daß die Beweglichkeiten in der festen Phase eine Rolle spielen, auch dadurch berücksichtigen, daß man die Potentialdifferenz an der Phasengrenze als EMK einer

Verteilungskette mit Überführung, wie sie von E. Abel[1]) behandelt wurde, auffaßt. Wir wollen jedoch auf die nähere Durchführung dieses Gedankens hier nicht eingehen, sondern vielmehr darlegen, welchen Schwierigkeiten eine solche Darstellung der Versuche begegnet.

Vor allem muß wohl die EMK einer derartigen Diffusionskette von den schnell beweglichen H- und OH-Ionen abhängen. Man müßte daher erwarten, immer bei gleicher Acidität oder Alkalität die Abweichungen vom theoretischen Gang zu erhalten, wie sie z. B. bei Glas 59''' auftreten. Es müßte gleichgültig sein, ob diese H-Ionenkonzentration bei vorgelegter Säure oder Lauge erreicht wird. Daß dies nicht der Fall ist, zeigen die Messungen bei vorgelegter Lauge und Säure Fig. 2 und Fig. 3 (siehe S. 380), das zeigen die Versuche mit den verschiedenen Gläsern, da z. B. bei 16''' bei gleicher Alkalität NaOH ein Positiverwerden, KOH und NH_4OH ein Negativerwerden des Glases bewirken, während bei 397''' z. B. nur NH_4OH ein Negativerwerden, NaOH und KOH ein Positiverwerden des Glases zur Folge haben. Vor allem ist bemerkenswert, daß auch zwischen den Werten und der Kurvenform bei Verwendung von KOH und NH_4OH ein Unterschied besteht. Bei 397''' und 59''' wird das Glas durch steigenden Zusatz von KOH immer positiver, durch steigenden Zusatz von NH_4OH immer negativer. Um dieses durchaus verschiedene Verhalten bei Anwesenheit von K- bzw. NH_4-Ionen zu deuten, müßte man eine völlig verschiedene Beweglichkeit dieser beiden Ionen annehmen, wie sie in wässeriger Lösung jedenfalls nicht vorhanden ist. Beim neutralen Punkt sollte die Gesamtkraft der Kette gleich Null sein, was aber durchaus nicht der Fall ist. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß es nach dieser Auffassung nicht leicht einzusehen ist, wieso die Änderung der Potentialdifferenz, bei Zusatz von Neutralsalz zu einer neutralen oder gar zu einer Pufferlösung, zustande kommt[2]).

---

[1]) ZS. f. phys. Chem. **56**, 612, 1906.

[2]) Freilich ist zu beachten, daß nach der Theorie der starken Elektrolyte die Beweglichkeit der Ionen keine konstante ist und für die verschiedenen Ionen mit zunehmender Konzentration in verschiedener Weise sich ändert (Hertz-Effekt, siehe z. B. R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit S. 150 u. f.). Da wir es in dem die Glasphase genannten Lösungsgebiet sicher mit hohen Konzentrationen zu tun haben, da außerdem die Ionen in der Nähe der Glaswand unter der Wirkung elektrischer Felder stehen, so wäre es vielleicht durch geeignete Annahmen möglich, die von uns beobachteten Erscheinungen mit der Vorstellung von einer Änderung der Beweglichkeit zu erklären. Für die Deutung der Na-Elektrodenversuche müßte man außerdem annehmen, daß eine Anreicherung der Na-Ionen in der Grenzschicht besteht, deren Konzentration konstant bleibt.

Wir wollen daher eher im folgenden versuchen, ob eine Deutung der beobachteten Erscheinungen unter der Annahme möglich ist, daß das Glas selbst ein fester Elektrolyt ist, dessen Potentialdifferenz gegen eine wässerige Lösung in eindeutiger Weise von den Ionen im Glase und der Ionenkonzentration in der Lösung bestimmt ist und daß ein Austausch der Kationen des Glases gegen die Kationen des umgebenden Lösungsmittels möglich ist. Diese Auffassung erklärt sofort das Verhalten eines natriumreichen Glases gegenüber der Änderung der Natriumionenkonzentration in der Lösung. Tatsächlich zeigen die Versuche, daß man an den Gläsern 59''' und 397''' exakt den Gang einer Natriumelektrode findet, und zwar, wie wir hinzufügen wollen, nicht allein in dem Konzentrationsbereich, der durch die Fig. 5 wiedergegeben ist, sondern auch bei tieferen und bei höheren Konzentrationen. (Es wurden Meßreihen ausgeführt, in denen auch 25 Punkte aufgenommen waren, die fast genau mit den theoretisch berechneten Werten zusammenfielen.) Da die Gläser nicht allein Natrium, sondern auch andere Metalle enthalten, so muß nach den für gemischte, binäre Elektroden geltenden Sätzen die Gleichgewichtsbedingung

$$E = -R\,T \lg \frac{K_{k_1}}{c_{k_1}} = -R\,T \lg \frac{K_{k_1}}{c_{k_1}} \cdots = R\,T \lg \frac{K_{A_1}}{c_{A_2}} \cdots$$

auch für die anderen Kationen außer dem Natrium erfüllt sein. Enthält also ein Glas auch andere Ionen in einer solchen Bindung, daß ihr Lösungsdruck groß genug ist, um elektromotorisch wirksam zu sein, so wird neben der Natriumelektrodenfunktion noch eine andere Elektrodenfunktion des Glases vorhanden sein können. Einen derartigen Fall finden wir in dem Glas 397''' verwirklicht, das neben der Natriumelektrode auch eine Kaliumelektrode gibt. Da das Glas aber vorwiegend Natrium enthält, wird bei der Einstellung des Kaliumgleichgewichtes immer auch das Gleichgewicht für Na erfüllt sein müssen, und diese Existenz einer Na-Elektrode wird zur Folge haben, daß die K-Elektrode nicht völlig exakt ausgebildet erscheint, besonders wenn Na-Ionen vorhanden sind, wie z. B. in einer Na-Acetat-Pufferlösung. Insbesondere wird dies der Fall sein, wenn das Glas bereits vorher zu anderen Versuchen (beispielsweise Na- oder Laugeversuchen) verwendet wurde, da dann möglicherweise das an der Oberfläche liegende K gegen andere Ionen ausgetauscht wurde und daher nicht mehr elektromotorisch wirksam ist.

Es ist also auch der Fall denkbar, daß bei Überwiegen einer Ionenart die anderen Ionen derartig abgeschützt sind, daß sie überhaupt nicht in Wirksamkeit treten können. Das Auftreten einer oder mehrerer Elektrodenfunktionen ist daher für ein Glas außerordentlich

charakteristisch, da es sowohl einen Schluß auf die Bindung der Ionen, als auch auf die Verteilung im Schmelzflusse gestattet.

Bei dem Glase 1447, das eine Zinkelektrode gibt, erhalten wir Abweichungen vom Na-Gange mit NaCl-Lösung, von denen wir glauben, daß sie teilweise dadurch zu deuten sind, daß erstens das Zn in überwiegender Menge vorhanden ist, daher auch in einer Lösung, die selbst keine Zn-Ionen enthält, bald ein Gleichgewichtszustand für das Zn erreicht sein muß; daß zweitens auch ein Austausch des Zn gegen das Na denkbar ist, der zu Abweichungen Anlaß gibt. Insbesondere ausgeprägt ist diese Erscheinung bei 16''', das in neutraler Lösung zwar eine Zn-Elektrode, aber keine Na-Elektrode gibt. Hier zeigt es sich besonders deutlich, daß man aus der Potentialdifferenz eines Glases gegen eine wässerige Lösung wohl auf die Bindung der Ionen im Glase und ihre Verteilung schließen kann. Obwohl nur halb soviel Zn [1]) wie Natrium vorhanden ist, ist das letztere doch so lose gebunden, daß es leicht ausgetauscht werden kann und daher in neutraler Lösung nicht potentialbestimmend ist. Bevor wir aber das Glas 16''' weiter besprechen, müssen wir die Ausbildung einer H-Elektrode gegen die Lösung erklären.

Wie wir eingangs erörtert haben, ist es möglich, daß bei leicht angreifbaren Gläsern eine fest haftende Wandschicht an der Oberfläche ausgebildet wird, die dann als reversible H- bzw. OH-Elektrode aufgefaßt werden kann. Bei den schwer angreifbaren Gläsern hingegen werden nur wenige Ionen gegen H-Ionen ausgetauscht werden können, und die Menge der ausgetauschten H-Ionen wird von der H-Ionenkonzentration der Lösung abhängig sein. Steigt diese letztere, so wird auch die H-Ionenkonzentration der festen Phase zunehmen, nimmt die H-Ionenkonzentration der Lösung ab, so wird auch die feste Phase an H-Ionen verarmen. Diese Ausbildung einer H-Schicht wird zur Folge haben, daß die Elektrodenfunktion die einer Mischelektrode von wechselnder Zusammensetzung ist, wie dies eingangs auseinandergesetzt wurde. Wie dort bereits ausgeführt, ist der Lösungsdruck einer derartigen H-Elektrode nicht konstant, die Kraftdifferenz in der Säure-(Lauge-) Konzentrationskette wird verkleinert werden. Tatsächlich geben alle bisher behandelten schwer angreifbaren Gläser nur eine geringe Kraftdifferenz in der Säure-Alkalikette.

Für die Erklärung des Versuchsmaterials ist auch ein Umstand von Bedeutung, den wir früher nur gelegentlich erwähnt haben, nämlich

---

[1]) Nach Hovestad (S. 150) hat 16''' folgende Zusammensetzung: 67,3 Proz. SiO_2, 2 Proz. B_2O_3, 14 Proz. Na_2O, 7 Proz. ZnO, 7 Proz. CaO, 2,5 Proz. Al_2O_3.



die Einstellungsgeschwindigkeit des Potentials in den verschiedenen Lösungen. Während bei den schwer angreifbaren Gläsern in Neutralsalzlösungen, bei Thüringer Glas und Glas O. 103 auch in saurer und alkalischer Lösung, die Einstellung nach ungefähr drei Minuten eine völlig konstante geworden war und sich auch im Verlaufe von Stunden nur unmerklich änderte, braucht die Ausbildung einer konstanten EMK an der Phasengrenze in schwach saurer oder alkalischer Lösung bei den schwer angreifbaren Gläsern manchmal außerordentlich lange Zeit. So wurden beispielsweise bei 59''' in schwach alkalischer Lösung Einstellzeiten von durchschnittlich 40 Minuten beobachtet, unter Umständen mußte aber auch über eine Stunde gewartet werden, bis der Gleichgewichtswert erreicht war. Diese träge Einstellung des Gleichgewichtes zeigte sich aber nur in schwach alkalischer oder schwach saurer Lösung. Nach Überschreitung des neutralen Punktes wird die Einstellung viel rascher und ist in stark saurer und in stark alkalischer Lösung normal.

Das ist nun verständlich: in schwach alkalischer Lösung sind außer den Ionen des Glases noch die H-Ionen, in schwach saurer Lösung beginnen schon die H-Ionen potentialbestimmend zu wirken, und es dauert daher längere Zeit, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Nach erreichter Sättigung der festen Phase mit H-Ionen oder bei völliger Verarmung derselben an H-Ionen wird nur mehr eine Elektrodenfunktion vorhanden sein: die Einstellung erfolgt prompt.

Um nun die Erscheinungen, die am Glase 16''' beobachtet wurden, zu erklären, haben wir zu beachten, daß dieses Glas in Kalilauge eine Kraftdifferenz in der Säure-Alkalikette liefert, die denen bei Thüringer Glas und O. 103 nahekommt. Dies zeigt (wie übrigens auch das Negativerwerden des Glases bei steigender Kalilaugekonzentration), daß bei diesem Glase bereits in neutraler Lösung, und sogar in schwach alkalischer Lösung, die feste Phase eine beträchtliche H-Ionenkonzentration besitzt. In diesem Falle aber ist, wie wir aus dem Verhalten von metallischen Mischelektroden wissen, der Lösungsdruck der zweiten Komponente, hier des Natriums, beträchtlich vermindert, es ist also vor allem das H-Ion potentialbestimmend. (Das Zn wird offenbar nicht ausgetauscht und bleibt in neutraler Lösung auch potentialbestimmend.) Andererseits ist zu erwarten, daß, bei einer entsprechenden Verminderung der H-Ionenkonzentration in der äußeren Lösung, auch die H-Ionenkonzentration der festen Phase abnimmt und nun das Natrium potentialbestimmend wird. Tatsächlich gibt das Glas 16''', in neutraler Lösung, nur eine geringfügige Änderung der Kraftdifferenz bei Änderung der Natriumionenkonzentration. Es

gibt aber eine beträchtliche Kraftdifferenz gegen Natrium in einer alkalischen Pufferlösung oder gegen NaOH und wird positiver. Bei Verwendung von KOH wird das Glas mit steigender Laugekonzentration negativer, aber lange nicht in dem Ausmaße, als dies bei einer Wasserstoffelektrode zu erwarten wäre. (Hier spielt auch die Adsorption von K-Ionen bei steigender Laugekonzentration eine Rolle.) Das verschiedene Verhalten gegenüber Natronlauge und Kalilauge ist so als das einer durch Austauschadsorption entstandenen Mischelektrode erklärt.

Nun ist auch der Unterschied zwischen der NaOH- und KOH-Säurekette zu verstehen. Betrachten wir zunächst das Verhalten bei vorgelegter Säure, wenn KOH oder NaOH zugetropft wird. Ist Säure vorgelegt, so wird bei Zutropfen von NaOH das Glas wegen der abnehmenden H-Ionenkonzentration immer negativer; gleichzeitig wird aber auch die H-Ionenkonzentration der festen Phase immer kleiner und nach Erreichen des neutralen Punktes wird vor allem die Zunahme der Natriumionenkonzentration maßgebend sein: das Glas wird wieder positiver und daher das Maximum in der Kurve der Säure-Alkalikette. Analog liegen auch die Verhältnisse bei 59''' und so sind auch die Versuche mit NaOH und KOH bei 397''' zu deuten. Das Positiverwerden des Glases bei den KOH-Versuchen mit 59''' haben wir bereits früher dahin gedeutet, daß bei diesen niedrigen H-Ionenkonzentrationen die K-Ionen erst adsorbiert werden und dann potentialbestimmend wirken. Daher ist auch der Wert der Kraftdifferenz in der Säure-Alkalikette bei Verwendung von KOH beträchtlich größer, weil eine Adsorption der K-Ionen nur bei geringen H-Ionenkonzentrationen, also erst nach Überschreitung des neutralen Punktes, ein Positiverwerden des Glases und damit eine Verkleinerung der Gesamtdifferenz bewirken kann.

Wenn Lauge vorgelegt wird, so liegen die Anfangswerte bei Verwendung von KOH um so viel höher gegenüber denen bei vorgelegter NaOH, denn in NaOH ist das Glas (59''' resp. 16''') wegen der Natriumelektrodenfunktion viel positiver als in KOH, daß diese Differenz beinahe den Unterschied der Gesamtkraftdifferenz zwischen den beiden Werten der Säure-Alkalikette mit KOH und NaOH ergibt. Die Kurve der Alkali-Säurekette aber sieht nunmehr auch bei 59''' ganz ähnlich aus [siehe die Fig. 3, S. 380] [1]), wie bei den

[1]) Bei Zusatz des ersten Kubikzentimeters Säure beobachtet man häufig ein geringfügiges Negativwerden des Glases; es ist aber zu beachten, daß eine Verdünnung des Na durch den Säurezusatz eintritt. Näheres darüber bei H. Schiller.



Gläsern, die keine Natriumelektrode geben. Die Na-Ionenkonzentration ist nahezu konstant; bei zunehmender H-Ionenkonzentration wird auch die H-Ionenkonzentration der festen Phase größer, es wird also die Gesamtdifferenz verkleinert, und man erhält eine zwar unsymmetrische Kurve, aber ohne Maximum.

Die Annahme der Ausbildung einer Mischelektrode kann man auch dadurch prüfen, daß NaCl in relativ hoher Konzentration (etwa 0,02 n) vorgelegt und eine Säure-Konzentrationskette gemessen wird. Dabei ergeben sich bei niedrigen Säure-Konzentrationen erhebliche Abweichungen; erst bei höheren Säure-Konzentrationen nähern sich die Werte den theoretisch berechneten in dem Maße, wie dies auch ohne Natriumzusatz bei Säure-Konzentrationsketten der Fall war (0,0101 Volt statt 0,0573 Volt; 0,0280 Volt statt 0,0525 Volt).

Untersucht man bei den verschiedenen Gläsern bis zu welcher H-Ionenkonzentration noch der Gang einer Na-Elektrode zu finden ist, so ergibt 59''' noch in 10^{-4} n Säurelösung den theoretischen Wert für die Na-Konzentrationskette, während bei derselben Säure-Konzentration 397''' bereits beträchtliche Abweichungen aufweist. Das am schwersten angreifbare Glas 59''' tauscht also erst bei relativ hoher H-Ionenkonzentration seine Na-Ionen aus. Da bei 59''' die Zunahme der Na-Ionen in der Lösung auch bei hoher H-Ionenkonzentration ein Positiverwerden des Glases zur Folge hat, ist dadurch auch das Minimum bei Zusatz von 1 ccm NaOH in der Säure-Alkalikette (Fig. 2) erklärt.

Einen weiteren Beweis für die Existenz der Mischelektrode erblicken wir darin, daß, wie sich zeigte, nicht allein die Diffusionspotentiale eine Verkleinerung des Ganges der Säure-Konzentrationskette zur Folge haben, sondern auch die aus den KCl-Hebern in Lösung diffundierenden K-Ionen. Bei Vermeidung dieser Fehlerquellen erhält man bei höheren H-Konzentrationen exakte Werte in der Säure-Konzentrationskette [1]).

Es ist nun auch klar, daß alle die Abweichungen vom bilogarithmischen Gang, die, wie wir gesehen haben, eine Folge der Kationenelektrodenfunktion der Gläser sind, bei Verwendung von Ammoniak nicht auftreten. Die Ausbildung der H-Elektrode als einer Austauschelektrode mit variablem Lösungsdruck hat zwar auch hier eine Verkleinerung der Gesamtdifferenz zur Folge, doch ist die Kurve völlig symmetrisch und bilogarithmisch (s. Fig. 4).

---

[1]) Analoge Versuche: Zusatz von NaCl bei Aufnahme einer Säure-Alkalikette. Siehe H. Schiller.



Aus den vorliegenden Versuchen ersieht man, daß die Annahme der Ausbildung einer Mischelektrode durch Ionenaustausch gerechtfertigt ist. Wir haben hier von einer näheren theoretischen Erörterung abgesehen, da die Struktur des Glases viel zu kompliziert ist, um eindeutig entscheiden zu können, welche Kräfte den Austausch regeln. Wir werden dies im Zusammenhang mit Messungen an Substanzen bekannter Zusammensetzung, Löslichkeit und Kristallgitterstruktur, die derzeit im Gange sind, näher ausführen. In diesem Zusammenhange werden wir auch über die Weiterführung der Austauschversuche mit Silber und die Adsorbierbarkeit der Schwermetalle an Gläsern zu sprechen kommen. Eine Klärung dieser Frage erscheint besonders wichtig im Hinblick auf die Untersuchungen Tammanns, der annimmt, daß der Austausch bei metallisch leitenden Verbindungen durch die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe bedingt ist.

Bei metallischen, binären Verbindungen ist die Ausbildung der Potentialdifferenz gegen eine wässerige Lösung bekanntlich mit der Theorie der Resistenzgrenzen in Zusammenhang gebracht worden [Tammann] [1]), und es scheint nicht ausgeschlossen, auch bei nichtmetallischen Verbindungen, wie sie Gläser darstellen, ähnliche Verhältnisse vorzufinden. Dieser Umstand verdient besondere Beachtung im Hinblick auf die theoretischen Erörterungen über die atomistische Struktur des festen Körpers, zu denen das Bestehen der Resistenzgrenzen geführt hat. Mit den uns zur Verfügung stehenden Gläsern ist diese Frage kaum zu entscheiden, wir hoffen aber an anderem Material eine Untersuchung dieser Frage vornehmen zu können.

Wir glauben schon nach dem vorliegenden Versuchsmaterial behaupten zu können, daß die Ausbildung einer Wasserstoffelektrode für die leicht angreifbaren Gläser charakteristisch ist. Es besteht aber auch die Möglichkeit, andere Veränderungen des Glases durch Untersuchung der Elektrodenfunktion zu finden [2]).

Schließlich sei auch auf den Zusammenhang der beobachteten Erscheinungen mit den elektrokinetischen Phänomenen hingewiesen [3]). Die bisher verwendeten Glassorten haben, wie Freundlich und Rona feststellten, allein die Wasserstoffelektrodenfunktion gezeigt. Bei diesen Gläsern wurde angenommen, daß dies das Potential einer

---

[1]) ZS. f. anorg. Chem. **107**, 1, 1919.

[2]) Radioaktiv verfärbte Kölbchen aus Glas 59^{III}, die auf diese Weise untersucht wurden, haben eine stärkere Ausbildung der Wasserstoffelektrode gezeigt, als dies sonst bei 59^{III} der Fall war. Doch werden wir erst nach weiteren Versuchen sichere Aussagen machen können.

[3]) Derartige Versuche sind derzeit in diesem Laboratorium im Gange.

Wandschicht gegen die Lösung sei, und es zeigte sich, daß nur ein Teil dieses Potentialgefälles für die elektrokinetischen Erscheinungen in Frage kommt. Es wird daher von Interesse sein, bei den von mir verwendeten Gläsern, bei denen die Ionen des Glases selbst auch potentialbestimmend sind, zu untersuchen, wieweit diese Potentialdifferenz für die elektrokinetischen Erscheinungen in Betracht kommt. Insbesondere sind hier die Versuche mit der Laugekonzentrationskette zu erwähnen, bei denen zuerst ein Negativerwerden der Glaswand — H-Ionenkonzentration potentialbestimmend — und dann ein Positiverwerden des Glases — Na-Ionen des Glases potentialbestimmend — eintritt.

Zusammenfassung. Durch Messung der Phasengrenzkraft an schwer angreifbaren Gläsern in wässerigen Lösungen wird gezeigt, daß diese Gläser sich wie feste Elektrolyte verhalten, deren Ionen selbst elektromotorisch wirksam sind.

So verhalten sich die *Gläser* 59^{III} *und* 397^{III} in einer natriumionenhaltigen Lösung wie *reversible Na-Elektroden*, die *Gläser* 16^{III} *und* 1447 analog wie *reversible Zn-Elektroden*.

Je nach der Angreifbarkeit des Glases und der Verteilung der Ionen im Schmelzflusse ist die Ausbildung einer oder auch mehrerer Elektrodenfunktionen möglich (Ausbildung der Na- und K-Elektrodenfunktion bei 397^{III}).

Die Aufnahme von H- und Metallionen am Glase wird als eine Austauschadsorption gedeutet. Wenn die adsorbierten Ionen in einem solchen Maße aufgenommen werden, daß sie selbst potentialbestimmend wirken, so bildet sich eine Mischelektrode aus, deren Lösungsdruck variabel ist.

Diese Auffassung erklärt das Verhalten von schwer angreifbaren Gläsern in Lösungen wechselnder H-Ionenkonzentration, vor allem die Abweichungen vom bilogarithmischen Gang in der Säure-Alkalikette und das den bisherigen Versuchen widersprechende Positiverwerden des Glases in Lauge.

Es wird auf den Zusammenhang zwischen Ausbildung der H-Elektrodenfunktion und Angreifbarkeit des Glases hingewiesen.

Orientierende Versuche in Silberlösungen haben gezeigt, daß Gläser Silberionen in einem Ausmaße adsorbieren können, daß nach erfolgter Adsorption die Gläser wie reversible Ag-Elektroden wirken.

Wien, I. Physik. Institut der Universität, März 1923.

Über die freie Weglänge langsamer Elektronen in Gasen.

Von **R. Minkowski** in Hamburg und **H. Sponer** in Göttingen.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1923.)

Einleitung. Seit den Untersuchungen von C. Ramsauer[1]) und H. F. Mayer[2]) ist es bekannt, daß die freie Weglänge langsamer Elektronen im Argon sich anomal verhält. Dabei verstehen wir unter freier Weglänge den Weg, den ein Elektron ohne Richtungs- und Geschwindigkeitsänderung zurücklegt. Während, wie P. Lenard[3]) gezeigt hat, die freie Weglänge der Elektronen in einer Reihe von Gasen von einem, großen Geschwindigkeiten entsprechenden hohen Werte mit sinkender Geschwindigkeit nach einem Grenzwert zu abnimmt, steigt sie im Argon unterhalb von 12 Volt wieder an, um bei kleinen Geschwindigkeiten von der Größenordnung 1 Volt auf ein Vielfaches des bei 12 Volt gefundenen Wertes anzuwachsen. Bei Helium und Neon fand Ramsauer nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Weglänge von der Geschwindigkeit. Das im Argon gefundene Resulat ist kürzlich von G. Hertz[4]) bestätigt worden. Während der bei Ramsauer und Hertz nur bis zu 0,7 Volt verfolgte Gang der Weglänge mit der Elektronengeschwindigkeit bis zu diesem Voltwerte ein ständiges Wachsen der Weglänge beim Übergang zu immer kleineren Geschwindigkeiten erkennen läßt, berechnen Townsend und Bailey[5]) aus ihren Versuchen auf etwas indirekte Weise diesen Gang bis 0,15 Volt unter Angabe eines Maximums bei 0,4 Volt. Das anomale Verhalten der Elektronenweglänge in Gasen hat F. Hund[6]) in einer kürzlich erschienenen Arbeit theoretisch behandelt. Wir möchten nun in der vorliegenden Arbeit zeigen, daß offenbar die im Argon gefundene Anomalie der freien Weglänge eine allgemeine Eigenschaft der Edelgase ist, die mehr oder weniger stark bei den einzelnen zum Ausdruck kommt.

Methode. Die Messungen wurden mit einem Glasapparat ausgeführt, wie er aus den Arbeiten über Elektronenstoß bekannt ist: Ein Glühdraht G ist möglichst eng von einem zylindrischen Metallnetz N_1

---

[1]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921 und **66**, 546, 1921.
[2]) H. F. Mayer, Ebenda **64**, 451, 1921.
[3]) P. Lenard, Ebenda **12**, 734, 1903.
[4]) G. Hertz, Physica **2**, 87, 1922 und Proc. Amsterdam **25**, 90, 1922.
[5]) I. S. Townsend und V. H. Bailey, Phil. Mag. (6) **44**, 1033, 1922.
[6]) F. Hund, ZS. f. Phys. **13**, 241, 1923.

umgeben, dieses in größerer Entfernung von einem zweiten Drahtzylinder N_2, der wieder in möglichst geringem Abstand von dem mit einem Galvanometer verbundenen Auffangezylinder A umschlossen wird [1]). Sämtliche Metallteile und Einschmelzdrähte waren aus Platin, nur als Glühdraht wurde ein Wolframdraht benutzt. Der Glasapparat wurde vor den Messungen in einem elektrischen Ofen auf etwa 300° längere Zeit unter ständigem Evakuieren geheizt. Die benutzte Schaltung ist in Fig. 1 skizziert. Wir hatten also zwischen Glühdraht und erstes Netz ein variables, die Elektronen beschleunigendes elektrisches Feld gelegt. In dem Raume zwischen erstem und zweitem Netz, das mit der zum Galvanometer führenden Platte kurz geschlossen

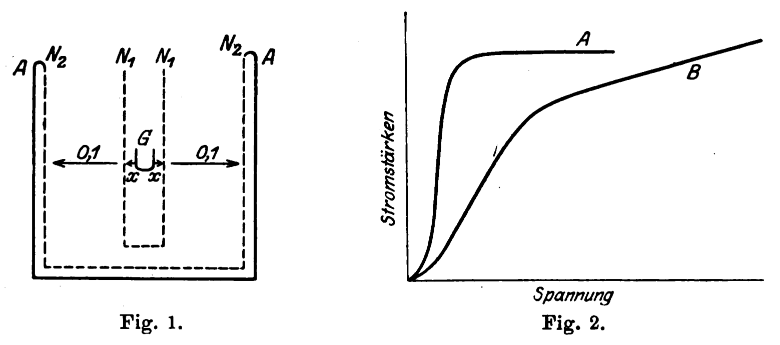


Fig. 1. Fig. 2.

war, wurden sie schwach beschleunigt, so daß alle Elektronen, die nicht in das erste Netz zurückgeworfen wurden, das Galvanometer erreichen mußten. Man wird unter der Voraussetzung, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen unabhängig von ihrer Geschwindigkeit ist, Kurven von dem in Fig. 2 wiedergegebenen Typus erwarten. Kurve A stellt eine im Vakuum vorkommende Charakteristik dar: anfänglich steigt der Elektronenstrom nach dem $V^{3/2}$-Gesetz an, um dann einem Sättigungswerte zuzustreben. Kurve B würde einer Charakteristik in einem Gase mit den oben erwähnten Eigenschaften entsprechen. Daß in diesem Falle der Sättigungswert nicht erreicht werden würde, liegt an der beginnenden Ionisation. Die in Fig. 3 wiedergegebenen ganz anders aussehenden Kurven stellen dagegen im Argon gewonnene Messungen dar. Wir betrachten z. B. Kurve I. Diese Kurve ist offenbar folgendermaßen zu lesen: Infolge der außerordentlich hohen Durchlässigkeit der Argonatome für langsame Elektronen steigt der Elektronenstrom im Anfang auf so hohe

[1]) Das zweite Netz ist für die vorliegende Arbeit unwesentlich. Da der Apparat jedoch noch für andere Arbeiten verwandt wurde, bei denen es nötig war, wurde es nicht entfernt.

Beträge an, wie sie erreicht werden können, wenn die Elektronen nahezu Vakuum passieren. Sobald die Durchlässigkeit mit wachsender Geschwindigkeit geringer, d. h. die freie Weglänge kleiner wird, wächst die Raumladung auf den Wert, der unter den gegebenen Verhältnissen einer normalen Weglänge entsprechen würde, und der Strom sinkt daher rasch ab. Erreicht die Elektronengeschwindigkeit den Wert 11,5 Volt[1]), so finden zwischen Elektronen und Argonatomen unelastische Zusammenstöße statt, indem die Elektronen unter Abgabe ihrer Energie ein Elektron des Argonatoms auf die nächsthöhere Quantenbahn zu heben imstande sind. Die bei diesem Prozeß entstehenden langsamen Elektronen kommen infolge ihrer sehr großen freien Weglänge wieder sehr viel leichter durch das Argon hindurch. Dadurch sinkt die Raumladung, und der Strom steigt wieder an. Sobald bei wachsendem elektrischen Feld die durch Energieverluste in dem Raume zwischen Glühdraht und erstem Netz langsam gewordenen Elektronen auf ihrem weiteren Wege beschleunigt und somit wieder größere Geschwindigkeiten erlangen können, sinkt der Strom abermals. Bei allen Voltwerten, bei denen unelastische Stöße der Elektronen stattfinden und daher langsame Elektronen entstehen, wiederholt sich das gleiche Verhalten des Stromes. Die nähere Diskussion der dabei entstehenden Unstetigkeiten der Kurve erfolgt später. Auch ohne Weglängenanomalie würden sich die plötzlichen Energieverluste der Elektronen in dieser Weise bemerkbar machen, da nach G. Hertz[2]) die Diffusionsgeschwindigkeit langsamer Elektronen größer als diejenige schneller Elektronen ist. Wie jedoch ein Vergleich der z. B. im Ar erhaltenen Kurven mit unter entsprechenden Bedingungen im Ne aufgenommenen zeigt, ist der nach Hertz vorauszusehende Effekt klein gegenüber dem durch die Weglängenanomalie hervorgerufenen. Mit diesem Verfahren können keine quantitativen Resultate in bezug auf den Gang der freien Weglänge mit der Elektronengeschwindigkeit erlangt werden, denn das anfängliche Maximum des Stromes sagt nichts über die Lage eines evtl. Maximums der Weglänge aus, da es als Übereinanderlagerung zweier Effekte, Charakteristik und Weglängenanomalie zustande kommt, und auch die Stromanstiege bei den Anregungsspannungen sind, wie schon erwähnt, nicht ohne weiteres für quantitative Aussagen verwendbar. Trotzdem schien uns diese Methode doch wegen ihrer außerordentlichen Einfachheit empfehlenswert zum bequemen Nachweis der Existenz einer Weglängenanomalie

[1]) Nach den neuesten Messungen von G. Hertz, Proc. Amsterdam **25**, 179, 1922, siehe dort auch weitere Literatur.

[2]) G. Hertz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **19**, 268, 1917.

für andere Gase. Die Untersuchungen wurden auf die fünf Edelgase, Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon [1]) erstreckt. Dabei bilden unsere Resultate über He, Ne, Ar, deren Verhalten nach Ramsauer bekannt ist, eine Kontrolle unserer Überlegungen und ermöglichen zugleich sichere Schlüsse auf das Verhalten von Kr und Xe. Die von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen angegebenen Zusammensetzungen waren die folgenden:

Helium	95 Proz. He, 5 Proz. Ne
Neon	92 Proz. Ne, 8 Proz. He
Krypton	mit 6 Proz. Xe
Xenon	95 Proz. Xe, 5 Proz. Kr

Eine besondere Reinigung der Edelgase wurde nicht vorgenommen, außer daß während der Messungen mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Da Krypton und Xenon wegen ihrer Seltenheit nur in geringen Mengen zur Verfügung standen — das benutzte Xenon-Röhrchen enthielt z. B. 3 ccm bei Atmosphärendruck —, haben wir durch eine geeignete Druckapparatur das Gas nach seiner Benutzung in ein zweites Vorratsgefäß herübergedrückt und immer nur die letzten Reste weggepumpt.

Diskussion der Resultate.

Argon. Die in Fig. 3 wiedergegebenen Kurven sind bei einem Argondruck von 2,3 mm und drei verschiedenen Glühdrahtströmen aufgenommen.

Die Kurven zeigen bei 0 Volt ein steiles Maximum, das, wie schon erklärt, auf die große Elektronenweglänge bei kleinen Geschwindigkeiten zurückzuführen ist. Bei Kurve I, die der stärksten Elektronenemission entspricht, ist dieses Maximum relativ am schärfsten ausgeprägt, wie überhaupt die charakteristischen Eigentümlichkeiten der Kurven sich um so mehr bemerkbar machen, je weiter man von der Sättigung entfernt ist. Der zweite, auf in der erläuterten Weise langsam gewordene Elektronen zurückführende Anstieg entspricht der Anregung des Argons bei 11,5 Volt. Da wir es nicht mit Elektronen von einheitlicher Geschwindigkeit zu tun haben, sondern es sich um eine Maxwellsche Verteilung handelt, ist nicht der Beginn des Anstiegs wesentlich, sondern es entspricht der steilste Anstieg der mittleren Elektronengeschwindigkeit. Diese Stelle liegt

[1]) Das benutzte Argon haben wir von der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron bezogen. Alle übrigen Edelgase sind uns durch die liebenswürdige Vermittlung von Herrn Dr. Pollitzer von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth zur Verfügung gestellt worden, wofür wir ihnen auch besonders an dieser Stelle danken möchten.



ungefähr bei 11,2 Volt, so daß (wenn eine, wie oben erwähnt, mögliche Verschiebung infolge der Raumladung wegfällt) 0,3 Volt Anfangsgeschwindigkeit + Kontaktpotential hinzukommen. Aus den Kurven würde man weiterhin auf eine zweite Anregung bei 12,4 bis 12,5 Volt schließen. Rechnet man die 0,3 Volt Anfangsgeschwindigkeit hinzu,

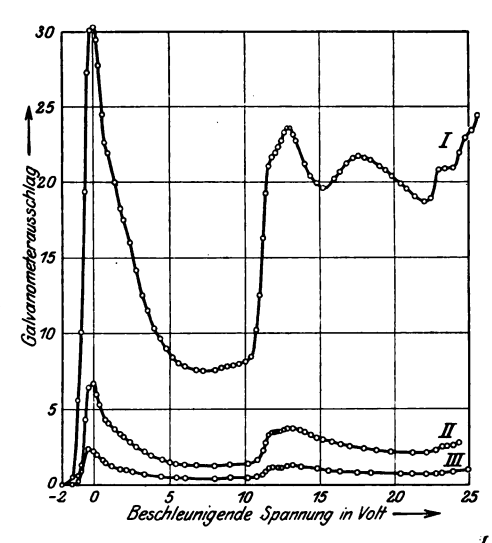


Fig. 3. Argon bei 2,3 mm Druck.

I	Abfall	am	Draht	1,027 Volt;	Heizstromstärke	0,469	Amp.
II	„	„	„	0,948 „	„	0,444	„
III	„	„	„	0,903 „	„	0,432	„

so erhält man den Wert 12,7 bis 12,8 Volt, der wohl mit dem von G. Hertz[1]) bei 13,0 Volt gefundenen zu identifizieren ist. Die von uns angegebenen Zahlen sind in ihrer Genauigkeit naturgemäß fürs erste nicht vergleichbar mit den aus den direkten Messungen der Anregungsspannungen erhaltenen, aber es ist doch bemerkenswert, daß die Anomalie der freien Weglänge alle die Stellen, an denen durch unelastische Stöße langsame Elektronen auftreten, wesentlich deutlicher hervortreten läßt, als es in Gasen ohne diesen Effekt der Fall ist[2]). Man kann daher bei genügender Verfeinerung der Methode auf diese Weise bequem Anregungsspannungen messen. Dabei ist man nicht beschränkt auf Gase, die einen starken Gang der Elektronenweglänge mit der Geschwindigkeit zeigen, sondern kann auch andere Gase in Mischungen mit Argon untersuchen. Der in den

[1]) G. Hertz, l. c.

[2]) Siehe zum Vergleich Neon.

obigen Kurven bei 15 Volt einsetzende Anstieg rührt offenbar von der Ionisation des Argons her. Sobald schließlich die Elektronen nach ihrem ersten unelastischen Zusammenstoß noch einmal soviel Energie gewinnen, daß sie ein zweites Mal mit den Argonatomen unelastisch zusammenstoßen können, muß sich das in unseren Kurven durch einen weiteren Anstieg bemerkbar machen. In der Tat sieht man bei 11,2 + 11,5 = 22,7 Volt ein starkes Steigen des Elektronenstromes. Den bei 24,7 Volt stattfindenden Anstieg hätte man dem-

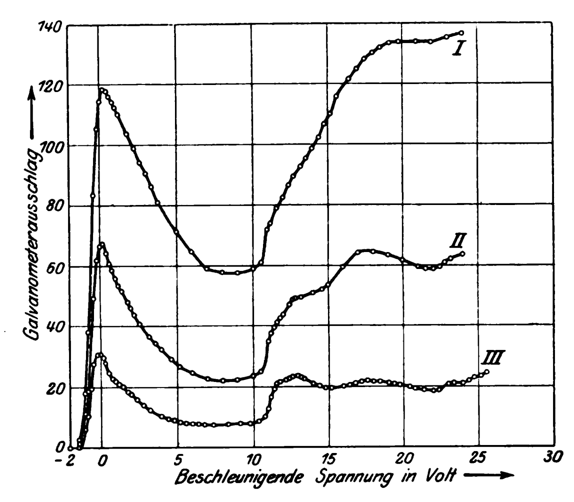


Fig. 4. Argon bei 1,027 Volt Abfall am Draht.

I	Heizstromstärke	0,454 Amp.;	Druck	0,3 mm
II	„	0,461 „	„	1 „
III	„	0,469 „	„	2,3 „

nach auf Elektronen zurückzuführen, die nacheinander auf ihrem Wege 11,2 (+ 0,3) Volt und 13,0 Volt verloren haben. Ist die Geschwindigkeit der Elektronen so groß geworden, daß sie zweimal einem Argonatom 13,0 Volt abgeben können, so werden die dabei gebildeten langsamen Elektronen einen bei 12,4 + 13,0 = 25,4 Volt liegenden Anstieg verursachen, der aus den Kurven auch ersichtlich ist. In Fig. 4 sind Messungen aufgetragen, die bei gleichem Spannungsabfall am Draht und bei verschiedenen Drucken aufgenommen sind. Sie zeigen, daß mit niedriger werdendem Druck die Weglängenanomalie bei kleinen Voltwerten sich überall fast gleich stark äußert, während der spätere, nach der ersten Anregung liegende Verlauf der Kurven in seinem Aussehen sich dem einer gewöhnlichen Charakteristik nähert.

Krypton. Auch hier zeigt sich, wie aus Fig. 5 hervorgeht, eine starke Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit in dem bei Argon gefundenen Sinne. Ein erneuter Stromanstieg beginnt bei ungefähr 6 Volt und kündigt die erste Anregungsstufe im Krypton an. Aus dem Abstand zwischen diesem Anstieg und dem zweiten Wiederholungsanstieg, der Elektronen entspricht, die zweimal das Krypton anregen konnten, möchten wir glauben, daß die erste Anregungsstufe im Krypton zwischen 8 und 9 Volt zu suchen

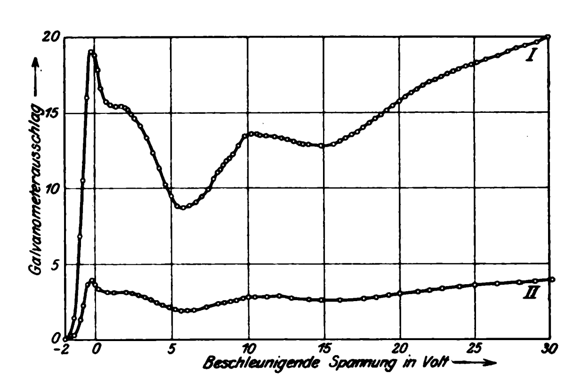


Fig. 5. Krypton bei 2,3 mm Druck.

I Abfall am Draht 1,027 Volt; Heizstromstärke 0,460 Amp.
II „ „ „ 0,948 „ „ 0,443 „

ist. Eine zweite Anregungsstufe scheint sich durch den Anstieg hinter 9 Volt bemerkbar zu machen. Auffallend an den Kurven ist noch ein zwischen 1 und 2 Volt liegender Buckel. Die naheliegendste Vermutung, daß er durch Verunreinigungen hervorgerufen sein könnte, kann wohl kaum in Frage kommen, da es sich um eine Verunreinigung mit an dieser Stelle liegender Anregungsstufe handeln mußte. Sauerstoff, Stickstoff und Quecksilber scheiden damit aus. Außerdem wurde während der Versuche mit flüssiger Luft gekühlt, so daß auch alle leichter kondensierbaren Substanzen als Verunreinigungen ausscheiden. Wahrscheinlich muß man daher die Erklärung für diese Singularität in spezifischen Eigenschaften dieses Gases suchen. Eine mögliche Deutung der Erscheinung ließe sich im Zusammenhang mit der Hundschen[1]) Theorie geben. Doch soll wegen der Unsicherheit dieser Deutung vorläufig nicht darauf eingegangen werden.

Xenon. Während der Messungen am Xenon wurde statt mit flüssiger Luft mit einem Gemisch von Kohlensäure und Aceton ge-

[1]) Vgl. F. Hund, l. c, S. 250.

kühlt, weil Xenon bei der Temperatur der flüssigen Luft nur einen Dampfdruck von 0,02 mm hat. Aus den Kurven ist eine ähnlich große Abhängigkeit der Weglänge von der Geschwindigkeit wie bei

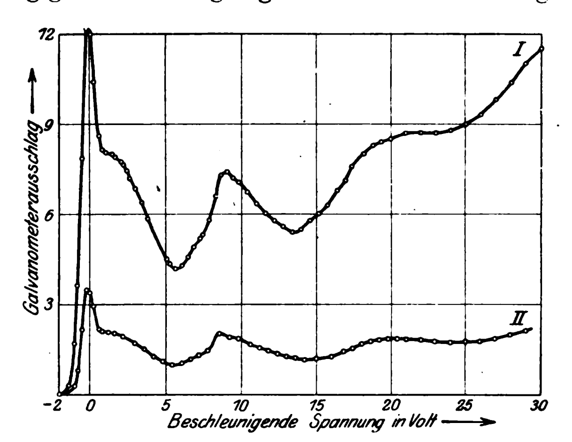


Fig. 6. Xenon bei 2,4 mm Druck.

I Abfall am Draht 1,027 Volt; Heizstromstärke 0,459 Amp.
II „ „ „ 0,948 „ „ 0,438 „

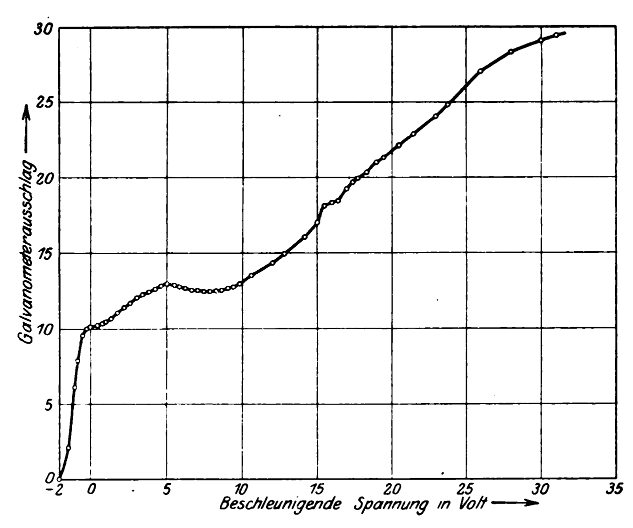


Fig. 7. Neon bei 2,3 mm Druck.

Abfall am Draht 1,027 Volt; Heizstromstärke 0,473 Amp.

Krypton ersichtlich. Ferner ist die Singularität bei 1 Volt fast ebenso stark ausgeprägt wie dort. Aus dem sich in Abständen von ungefähr 8 Volt wiederholenden Anstieg, der in der bei Argon be-

sprochenen Weise zustande kommt, würden wir die erste Anregungsspannung im Xenon auf 7 bis 8 Volt schätzen. Den zwischen 8 und 9 Volt liegenden nächsten Anstieg möchten wir einer zweiten Anregungsstufe zuschreiben.

Neon. Hier zeigt sich in Übereinstimmung mit C. Ramsauer nur ein sehr schwacher Gang der Elektronenweglänge mit ihrer Geschwindigkeit. Trotzdem läßt er sich nach diesem Verfahren nachweisen. Dabei ist vor allem auf den Kurvenverlauf unterhalb der Anregungsspannungen zu achten, der durch eine sehr geringe Weglängenanomalie zu erklären ist. Die übrigen Unregelmäßigkeiten der

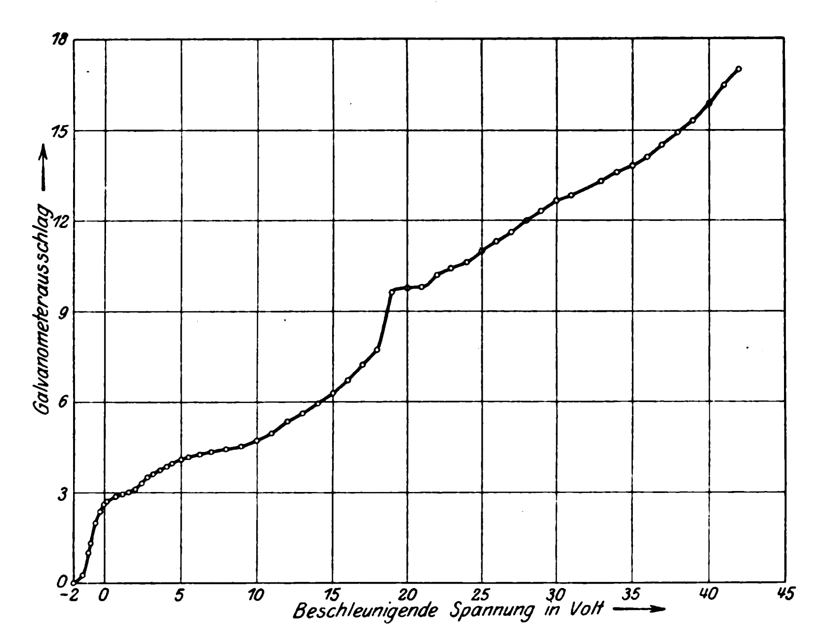


Fig. 8. Helium bei 2,3 mm Druck.
Abfall am Draht 1,027 Volt; Heizstromstärke 0,484 Amp.

Kurve sind wie vorher durch die Anregungsspannungen zu deuten. Man kann aber zweifeln, ob es berechtigt ist, die Tatsache, daß diese in der Kurve hervortreten, auf die Weglängenanomalie zurückzuführen, da sie sich, wie oben erwähnt, auch ohne diese schwach äußern würden. Besonders wird das der Fall sein, wenn geringe Mengen von Verunreinigungen vorhanden sind, die durch die Strahlung der Edelgasatome ionisiert werden können. Es sei ausdrücklich betont, daß schon außerordentlich wenige positive Ionen die Raum-

ladung merklich verringern können. Bei Argon ist die Weglängenanomalie so groß, daß sie diese sekundären Einflüsse überdeckt. Bei Krypton und Xenon ist das nach den Kurven auch in hohem Maße der Fall, außerdem liegen die Anregungsspannungen in diesen beiden Gasen verhältnismäßig tief.

Helium. Auch hier zeigt die Weglänge, wie auch Ramsauer fand, eine kleine, aber deutlich bemerkbare Veränderung mit der Geschwindigkeit. Dafür spricht wiederum das erste Kurvenstück, für den weiteren Verlauf gilt das beim Neon Gesagte. Daß die Anregungsspannungen des He, die man etwas vor 19 Volt, bei 21 Volt und in Wiederholung bei etwa 39 Volt erkennt, hier deutlicher als beim Ne hervortreten, liegt an der größeren Häufigkeit der Quantensprünge im Helium.

Zum Schluß möchten wir nicht verfehlen, der Helmholtz-Gesellschaft für Überlassung einer Geldsumme zu danken, die zur Anfertigung des Glasapparates und zur Beschaffung von zwei Dewargefäßen verwandt wurde. Einen Teil des benutzten Platins verdanken wir ebenfalls der Helmholtz-Gesellschaft, die dieses Herrn Prof. Franck für Elektronenstoßarbeiten zur Verfügung gestellt hatte.

Nachtrag bei der Korrektur. Inzwischen ist es gelungen, auch beim Quecksilber eine Weglängenanomalie nach diesem Verfahren nachzuweisen, die klein ist gegenüber der beim Ar usw. vorhandenen, sich aber in den Kurven deutlich ausdrückt. Es scheint hiernach die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit nicht nur den Edelgasen zuzukommen, sondern eine allgemeine Eigenschaft der Gase zu sein.

Weitere Untersuchungen über Metalldämpfe sollen in Hamburg ausgeführt werden.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut der Universität,
Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, März 1923.

Eine einfache Methode der spektralen Temperatureichung.

Von **Fr. Patzelt** in Charlottenburg.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1923.)

In einer kürzlich im Auszug erschienenen Arbeit „Spektrale Temperaturmessungen an Bogenlampenkohlen[1]" konnte ich zeigen, daß die Temperatur des positiven Kraters in geringem Maße abhängig ist vom Material beider Elektroden und der Stromstärke. Beide Graphitelektroden ergaben in allen Farben des sichtbaren Spektrums die gleiche schwarze Temperatur von 3850° abs., während unreines Material diese Temperatur besonders an der Kathode herabsetzt. Dies ist nicht auf den Einfluß des Lichtbogens zurückzuführen, sondern allein auf die Kombination der Elektroden. So liefert bei Verwendung einer positiven Dochtkohle die negative Graphitkohle nur eine schwarze Temperatur von 3465° abs.

Für den positiven Krater einer homogenen Kohle der Marke „A" von Gebrüder Siemens & Co. fand ich in den verschiedensten Fällen 3775° abs. mit Abweichungen von höchstens 0,5 Proz. Damit in bester Übereinstimmung stehen neuere Messungen von G. Irwin[2], der eine Farbentemperatur von 3780° abs. für den positiven Pol von Massivkohlen angibt.

Diese Werte gelten nur für eine normale Stromdichte von 0,2 bis 0,5 Amp./mm². Darunter erfüllt der Lichtfleck nicht die ganze Kohle und wandert unruhig hin und her, darüber beginnt bei Reinkohlen schon das Gebiet der Überlastung mit seinen charakteristischen und in obiger Arbeit besonders festgelegten Eigentümlichkeiten.

Die für diese Messungen notwendige, zeitraubende spektrale Eichung freihängender Nernststäbchen mit dem absolut schwarzen Körper in der Reichsanstalt gibt mir Veranlassung, die Methode von F. Kurlbaum[3] mit dem rotierenden Sektor für eine spektrale Eichung, bezogen auf den positiven Krater einer homogenen Reinkohle als schwarzen Körper, zu benutzen.

Immer dann, wenn es sich darum handelt, hohe Temperaturen spektral zu pyrometrieren, bedarf es einer spektral geeichten Vergleichslampe zum optischen Pyrometer nach Holborn und Kurlbaum oder dergleichen. Besonders in den Laboratorien der Technik wird selten die

[1]) Fr. Patzelt, ZS. f. techn. Phys. **4**, 66, 1923.
[2]) G. Irwin, Electr. World **80**, 894, 1922.
[3]) F. Kurlbaum, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 42, 1903.



Einrichtung und die Zeit sein, um eine Hilfslampe auf den schwarzen Körper eingehend spektral zu eichen. In solchen Fällen kann mit genügender Genauigkeit der positive Krater einer homogenen Reinkohle (Marke „A" von Gebrüder Siemens & Co., $\sigma = 80$) von etwa 6 mm Durchmesser, mit 15 Amp. belastet, als Strahler einer schwarzen Temperatur von 3780° abs. betrachtet werden[1]) (Graphit eignet sich wegen der Unruhe des Lichtbogens wenig für diese Zwecke).

Mit Hilfe eines rotierenden Sektors oder, für Temperaturen unter 2500° abs., mit einer Rauchglas- oder Prismenschwächung, deren Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge bekannt ist, kann man die spektrale Temperatureichung vornehmen. In Fig. 1 ist ein optischer Aufbau, der für viele Zwecke brauchbar ist, dargestellt.

Die Kohlen brennen in einer kleinen Projektionslampe mit Winkelstellung der Elektroden, als negative Kohle am besten eine Docht-

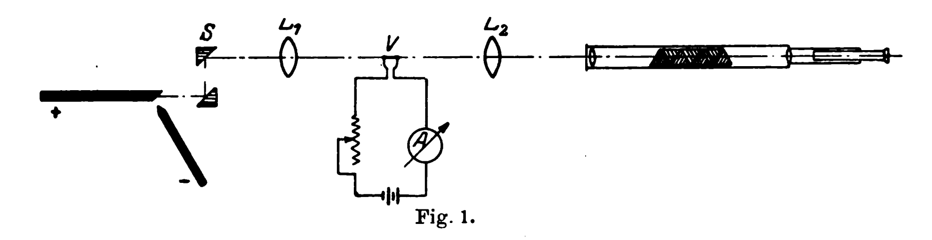


Fig. 1.

kohle Marke „A" von Gebrüder Siemens & Co., um den Lichtbogen festzuhalten.

Der positive Krater wird mit der Linse L_1 auf den Faden der Vergleichslampe V projiziert, nachdem seine Strahlung vorher der bekannten Schwächung S unterworfen wurde. Die Bilder beider nun übereinanderliegenden Lichtquellen projiziert die Linse L_2 auf den Spalt eines geradsichtigen Spektrometers nach Hoffmann.

Man bringt nun den Faden der Vergleichslampe auf dem kontinuierlichen Spektrum des positiven Kraters zum Verschwinden und liest die Stromstärke der Vergleichslampe in Milliampere ab. Die dieser entprechende Temperatur T der Strahlung errechnet sich aus der Gleichung

$$\log S = \frac{c_2 \cdot \log e}{\lambda_\mu} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{3780^0} \right).$$

Man erhält sie aus der Wien-Planckschen Strahlungsgleichung, angewendet auf das Kirchhoffsche Gesetz von der Emission und

[1]) Während der Drucklegung finde ich eine diesbezügliche Bemerkung in der ZS. f. Instrkde. **43**, 91, 1923 „Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt".

Absorption. Darin bedeutet $c_2 = 14300$ die Plancksche Konstante, S die Schwächung $\frac{360}{\varphi}$ des Sektors oder eine beliebige andere, spektral geeichte Schwächung.

In Fig. 2 sind für 4 Wellenlängen alle Werte von T, bezogen auf die schwarze Temperatur des Kraters, ausgerechnet für die als Ordinaten aufgetragenen Logarithmen der Schwächungen. Diese müssen, wie man sieht, recht erheblich sein, um in das Gebiet der Glühfadentemperaturen herabzukommen. Aber mit einem Prismensatz, in Verbindung mit einem veränderlichen, rotierenden Sektor, kommt man gut aus, da sich die Logarithmen von S addieren.

Man erhält schließlich einige Punkte einer Temperaturstromkurve der Vergleichslampe. Da diese Kurven für Glühfadenmetalle [1]), Kohlefäden und Nernststäbchen [2]) einfachen Funktionen entsprechen, kann man die Isochromaten durch Interpolation aus wenigen Punkten rechnerisch konstruieren. Führt man dies für etwa drei Farben durch, so kann man weiter Temperatur-Wellenlängenkurven konstruieren, die, abgesehen von den Selektivstrahlern, durch gerade Linien mit um so geringerer Neigung zur λ-Achse dargestellt werden, je weniger der Körper von der idealen Strahlung abweicht. Fäden aus präparierter Kohle strahlen grau, geben also sogar Parallelen zur λ-Achse, Nernststäbchen besitzen von 0,52 bis 0,58 μ eine veränderliche Selektivität und fallen in diesem Spektralbereich für vergleichende Messungen aus.

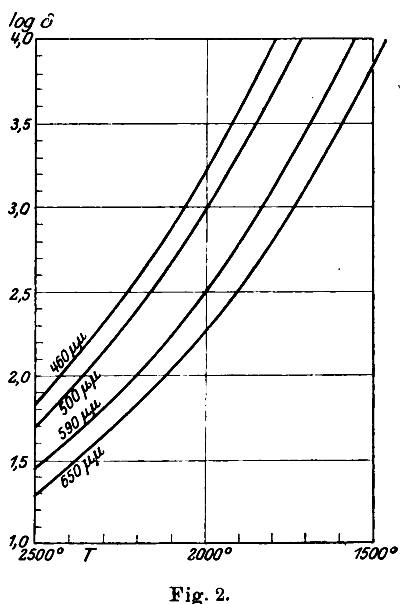


Fig. 2.

Da der Aufbau von Fig. 1 ein prinzipielles Pyrometer darstellt, ist es klar, daß die Wanner- oder Holborn-Kurlbaum-Pyrometer ebenso geeicht werden können, was besonders für technische Laboratorien anzuwenden sein wird, auch kann die spektrale Zerlegung wegen der großen Lichtstärken auf andere Weise stattfinden. Ich benutzte in

1) M. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 301, 1910.
2) H. Cohn, Dissertation, Breslau 1913.

einem Falle zwei Spektrometer hintereinander, um möglichst frei von fremdem Licht zu sein.

Die Fehler entstehen durch ungenaue optische Einstellung, durch die photometrischen Ablesungen und eventuell auch durch das Elektrodenmaterial. Man achte daher darauf, daß trotz des Abbrandes der positiven Kohle, *V* im Bildpunkt des Kraters bleibt. Behält man ferner den Aufbau der Eichung für spätere Messungen bei, so gehen die Verluste durch Reflexionen an den Linsen oder Glühlampenbirnen in die Eichung mit ein.

Der subjektive Einfluß des Photometrierens wird durch Zahl und Methode der Beobachtung unter 1 Proz. herabgedrückt.

Die Temperatur des positiven Kraters ist, wie bemerkt, in geringem Maße abhängig vom Material beider Elektroden. Daher darf man keine Graphit- oder Dochtkohlen der Eichung zugrunde legen. Denn im ersten Falle müßte man eine Temperatur von 3850° abs. annehmen, im zweiten besteht die Gefahr, daß man die Temperatur des Dochtes mißt, der infolge seiner Zusammensetzung zwar grau strahlt, aber ein anderes, mit der Temperatur veränderliches Absorptionsvermögen besitzt. Seine schwarze Temperatur stieg für eine Stromvariation von 5 bis 20 Amp. von 3040 auf 3780° an. Ein Einfluß des Bogens macht sich höchstens im Blauen bemerkbar, aber die übersichtliche Gestaltung der Isochromaten oder Temperatur-Wellenlängenkurven der gebräuchlichsten Vergleichslampen macht es leicht, diese geringe Abweichung zu korrigieren.

Zusammenfassung. Es wird eine Methode der spektralen Eichung von Vergleichslampen zur optischen Pyrometrie beschrieben, die sich auf den positiven Krater einer homogenen Reinkohle ($\sigma = 80$) als Strahler einer schwarzen Temperatur von 3780° abs. bezieht.

Dazu werden eine Anzahl Kurven gegeben, in denen für vier Wellenlängen des sichtbaren Spektrums die schwarzen Temperaturen der Vergleichslampe in Abhängigkeit von der verwendeten Schwächung dargestellt sind.

Die Fehlerquellen und ihre Vermeidung werden besprochen.

Autorenregister.

Register für Band 11 bis 15.